



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
e Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CON PROPIEDADES *ANTIFOULING*

TITULACIÓN: INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL: MECÁNICA

AUTOR: ANTONIO HERRERO MEDINA

DIRECTORA: BERNA SERRANO PRIETO

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es conocer las propiedades *antifouling* de las membranas de Poliacrilonitrilo y sus copolímeros y compararlas con las membranas que son usadas en la actualidad, además de recopilar información sobre los métodos existentes en la actualidad de modificación de membranas para la reducción del *fouling*. Las membranas de Poliacrilonitrilo se ensucian rápidamente debido a la pobre hidrofiliidad y biocompatibilidad que poseen por lo que prepararemos membranas de Poliacrilonitrilo copolimerizado con diferentes monómeros hidrofílicos tales como: Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico y Vinilsulfonato Sódico.

La resistencia al *fouling* de estas membranas será comparada con la de una membrana comercial de Polisulfona suministrada por la empresa Alfa Laval, más concretamente el modelo GPRSS y también con una membrana fabricada a partir de un copolímero comercial de Aldrich P(AN/APSA) 95-5. Para medir la resistencia *antifouling* se ha ensayado las membranas con agua destilada y con una disolución de Seroalbúmina bovina (1g/L) y agua destilada, a través de un dispositivo simple para medidas de flujo nominal. Se comentarán los resultados obtenidos en nuestros ensayos además de comprobar si se han mejorado o no las propiedades *antifouling* de nuestras membranas.

ABSTRACT

The objective of this project is to determine the antifouling properties of the membranes of polyacrylonitrile and its copolymers and compared with membranes that are used today, addition to collecting information on the methods currently available for modification of membrane fouling reduction. Polyacrylonitrile membranes get dirty quickly due to poor hydrophilicity and biocompatibility they have so prepare Polyacrylonitrile membranes hydrophilic copolymerized with different monomers such as acid 2-Acrylamide-2-Methylpropane-Sulfonic Acid and Sodium Vinilsulfonato. The fouling resistance of these membranes will be compared with that of a commercial polysulfone membrane provided by the company Alfa Laval, in particular the model GPRSS and with a membrane made from a commercial copolymer Aldrich P (AN / APSA) 95 -5.

To measure the resistance has been tested antifouling membranes with distilled water and a solution of Bovine Serum Albumin (1g / L) and distilled water through a simple device for measuring rated flow. It discussed the results of our tests also verify whether or not improved antifouling properties of our membranes.

ÍNDICE GENERAL

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	11
0. <i>FOULING</i>	11
1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	12
1.1 PROCESOS DE MEMBRANAS	12
1.2 MODELOS DE OPERACIÓN	13
1.3 MECANISMOS DE <i>FOULING</i>	14
1.4 ESPECIES QUE PROVOCAN EL <i>FOULING</i>	16
2. MEMBRANAS	17
2.1 NATURALEZA DE LAS MEMBRANAS	18
2.2 PROCESOS DE SEPARACIÓN	27
2.3 ESTRUCTURA DE LA MEMBRANA	32
2.3.1 MÉTODOS GENERALES DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS	32
2.3.2 MICROESTRUCTURA DE LA MEMBRANA	36
2.3.3 CONFIGURACIÓN DE LA MEMBRANA	37
2.3.4 MACROESTRUCTURA DE LA MEMBRANA	39
3. MECANISMO DE TRANSPORTE	40
3.1 TRANSPORTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS POROSAS	40
3.2 TRANSPORTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS DENSAS	40

	PÁGINA
3.3 TRANSPORTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS DE CAMBIO IÓNICO	41
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS	41
4.1 TÉCNICAS MICROSCÓPICAS	46
4.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	48
5. APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS	49
5.1 SEPARACIÓN DE GASES Y VAPORES	49
5.2 DIÁLISIS	50
5.3 ELECTRODIÁLISIS	50
5.4 ULTRAFILTRACIÓN, MICROFILTRACIÓN E HIPERFILTRACIÓN (NANOFILTRACIÓN-ÓSMOSIS INVERSA)	51
6. ESTRUCTURA Y OBJETIVO DEL TRABAJO	57
PARTE EXPERIMENTAL	59
1. MATERIALES	59
1.1 MONÓMEROS UTILIZADOS PARA LA COPOLIMERIZACIÓN DEL PAN	59
1.2 MEMBRANA COMERCIAL DE POLISULFONA	61
2. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS	62
2.1 MATERIALES	62
2.2 MÉTODO UTILIZADO: INVERSIÓN DE FASES	64

	PÁGINA
3. MEDIDA DE FLUJO	67
3.1 PARÁMETROS PARA MEDIDAS DE FLUJO	69
3.2 TÉCNICAS BASADAS EN UN DESARROLLO FUNCIONAL: TEST DE RETENCIÓN DE SOLUTOS	71
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE MÉTODOS PARA LA REDUCCIÓN DEL <i>FOULING</i>	75
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
1. RESPUESTA DEL EQUIPO	82
2. RESULTADOS DE LAS MEMBRANAS ENSAYADAS CON AGUA	83
3. RESULTADOS DE LAS MEMBRANAS ENSAYADAS CON SEROALBÚMINA BOVINA	95
CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	105
GLOSARIO	106
BIBLIOGRAFÍA	107

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1: Procesos de membranas usados para el tratamiento del agua	13
Tabla 2: Clasificación de membranas	17
Tabla 3: Homopolímeros y sus aplicaciones en tecnología de membranas	23
Tabla 4: Comparación entre los procesos de membranas regidos por el gradiente de presión	28
Tabla 5: Procesos de separación de membranas	31
Tabla 6: Membranas sintéticas: estructura, preparación y aplicaciones	32
Tabla 7: Tipos de módulos para el tratamiento del agua	40
Tabla 8: Técnicas de caracterización de membranas	44
Tabla 9: Membranas ensayadas con agua	93
Tabla 10: Membranas ensayadas con Seroalbúmina Bovina	103

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1: Esquema de los mecanismos de ensuciamiento	16
Figura 2: Membrana celular	18
Figura 3: Membrana metálica	20
Figura 4: Membrana cerámica	21
Figura 5: Diferentes tipos de poros de membranas simétricas y asimétricas	37
Figura 6: Esquema de un corte transversal de una membrana compuesta	38
Figura 7: Rangos de los principales métodos para analizar las distribuciones de tamaño de poro	43
Figura 8: Principio de electrodiálisis	51
Figura 9: Proceso de ultrafiltración	52
Figura 10: Proceso de microfiltración	53
Figura 11: Filtración normal	54
Figura 12: Filtración tangencial	55
Figura 13: Proceso de Ósmosis Inversa	56
Figura 14: Estructura del Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico	59
Figura 15: Estructura del Vinilsulfonato Sódico	59
Figura 16: Esquema de la copolimerización de Acrilonitrilo con Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico	61
Figura 17: Fotografía de la sección transversal de una membrana de Polisulfona	62
Figura 18: Estructura de la molécula de Polisulfona	63
Figura 19: Método de inversión de fases: Intercambio de disolventes	64
Figura 20: Herramienta para la deposición de capas finas de polímero	65

	PÁGINA
Figura 21: Baño de coagulación de la membrana	66
Figura 22: Esquema del sistema de flujo	67
Figura 23: Esquema del portafiltros utilizado en el sistema de flujo	68
Figura 24: Representación del perfil de concentración en el modelo de película	73
Figura 25: Diagrama esquemático que muestra la inmovilización de las biomacromoléculas en las membranas fabricadas a partir de Acrilonitrilo copolimerizado con Ácido Maleico	77
Figura 26: Sección transversal de la membrana de PAN y de las membranas de PEG-g-PAN	79
Figura 27: Ensayo del equipo (1)	82
Figura 28: Ensayo del equipo (2)	82
Figura 29: Eficiencia membrana comercial de Polisulfona (Agua)	83
Figura 30: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMSO (Aldrich) (Agua)	83
Figura 31: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMF (Aldrich) (Agua)	84
Figura 32: Eficiencia membrana PAN 5% DMSO (Agua)	84
Figura 33: Eficiencia membrana PAN 5% DMF (Agua)	85
Figura 34: Eficiencia membrana PAN 7% DMF (Agua)	85
Figura 35: Eficiencia membrana PAN 7% DMSO (Agua)	86
Figura 36: Corte transversal de una membrana de Poliacrilonitrilo	87
Figura 37: Micrografía de la superficie de la membrana de Poliacrilonitrilo	87
Figura 38: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMSO (Agua)	88
Figura 39: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 97-3 5% DMSO (Agua)	88
Figura 40: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 97-3 5% DMF (Agua)	89
Figura 41: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 97-3 7% DMF (Agua)	89

	PÁGINA
Figura 42: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 99-1 5% DMF (Agua)	90
Figura 43: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMF (Agua)	90
Figura 44: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 98-2 5% DMSO (Agua)	91
Figura 45: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 97-3 5% DMSO (Agua)	91
Figura 46: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 97-3 5% DMF (Agua)	92
Figura 47: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 98-2 5% DMF (Agua)	92
Figura 48: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMSO (Aldrich) (BSA)	95
Figura 49: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMF (Aldrich) (BSA)	95
Figura 50: Eficiencia membrana PAN 7% DMF (BSA)	96
Figura 51: Eficiencia membrana PAN 5% DMF (BSA)	96
Figura 52: Eficiencia membrana PAN 7% DMSO (BSA)	97
Figura 53: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMSO (BSA)	97
Figura 54: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 97-3 5% DMSO (BSA)	98
Figura 55: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 99-1 5% DMSO (BSA)	98
Figura 56: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 97-3 7% DMF (BSA)	99
Figura 57: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 97-3 5% DMF (BSA)	99
Figura 58: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 99-1 5% DMF (BSA)	100
Figura 59: Eficiencia membrana P (AN/APSA) 95-5 5% DMF (BSA)	100
Figura 60: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 98-2 5% DMSO (BSA)	101
Figura 61: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 97-3 5% DMSO (BSA)	101
Figura 62: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 97-3 5% DMF (BSA)	102
Figura 63: Eficiencia membrana P (AN/VSA) 98-2 5% DMF (BSA)	102

INTRODUCCIÓN

0. FOULING

En este primer apartado abordaremos el concepto de *fouling*, las consecuencias en los procesos industriales derivadas de este fenómeno y como se puede solucionar el problema.

El *fouling* en ultrafiltración se define como la acumulación de algunos componentes en la superficie de la membrana o dentro de los poros de la misma.¹ El Poliacrilonitrilo y los copolímeros basados en Poliacrilonitrilo se han aplicado con éxito como material para la membrana en los campos de la diálisis, la ultrafiltración, la inmovilización de enzimas y en la pervaporación. Sin embargo, la “relativamente” pobre hidrofiliidad y biocompatibilidad de este tipo de membranas limita sus futuras aplicaciones en una solución acuosa y en el uso biomédico. Las membranas de ultrafiltración son ampliamente utilizadas en la industria de la biotecnología para la recuperación de productos biológicos. Sin embargo, un problema importante en la ultrafiltración es la pérdida de flujo de permeación causada por el *fouling* debido a la adsorción de moléculas biológicas como las proteínas.

El *fouling* reduce la productividad, acorta la vida de la membrana y puede modificar la selectividad de la membrana.²

Un aumento de la hidrofiliidad en la superficie de la membrana puede reducir la suciedad y mejorar la biocompatibilidad de las membranas.

Para aumentar la hidrofiliidad y reducir el ensuciamiento en las membranas de Poliacrilonitrilo, uno de los métodos más eficaces es copolimerizar Hidratos de Carbono de Vinilo y Acrilonitrilo (a partir de ahora lo designaremos por las siglas AN).²

El *fouling* puede evitarse o bien reducirse si las interacciones entre el soluto y la superficie de la membrana se minimizan por la disminución de la afinidad de la proteína con la membrana.

Esto podría hacerse por ejemplo mediante el control del nivel de pH.

¹ Journal of Membrane Science: Mechanisms of protein fouling in cross-flow UF through an asymmetric inorganic membrane. P.Prádanos, A.Hernández, J.I.Calvo, F.Tejerina.

² Incorporating α -Allyl Glucoside into Polyacrylonitrile by water-phase precipitation copolymerization to reduce protein adsorption and cell adhesion. Zhi-Kang Xu, Rui-Qiang Kou, Zhen-Mei Liu, Fu-Quiang Nie y You-Yi Xu.

Un pH neutro puede ser utilizado para reproducir las condiciones más habituales en los medios naturales y biorreactores. Si las membranas son casi descargadas a un pH neutro, debería reducirse la adsorción.

Por otra parte, si las proteínas tienen puntos isoelectricos muy por debajo o por encima de un pH neutro impediría la formación de agregados proteicos.³

1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

Hasta hace relativamente poco la aplicación más importante de las membranas era su uso para la desalinización de aguas salinas para producir agua potable por ósmosis inversa.

Sin embargo desde 1990 los avances en los procesos de membranas bajo presión junto con unas normas más estrictas en la calidad del agua, han incrementado el uso de estos métodos con respecto a los sistemas tradicionales. Las razones principales por las que se usan estos métodos son:

- ✓ Las membranas son capaces de eliminar una amplia gama de contaminantes incluyendo patógenos y especies iónicas.
- ✓ El uso de esta tecnología requiere un modesto consumo de energía.
- ✓ El aspecto más importante es que el uso de membranas en los tratamientos del agua esta siendo el proceso más competitivo a nivel económico.

1.1 PROCESOS DE MEMBRANAS

En los procesos de membranas impulsados por presión para el tratamiento del agua, se han usado membranas finas microporosas, normalmente de polímeros, en forma de láminas, tubos o fibras huecas.

En la tabla 1 se describen los procesos de membranas utilizados para el tratamiento del agua y sus características.

³ Journal of Membrane Science: Mechanisms of protein fouling in cross-flow UF through an asymmetric inorganic membrane. P.Prádanos, A.Hernández.J.I.Calvo, F.Tejerina.

Tabla 1: Procesos de membranas usados para el tratamiento del agua.⁴

Método	Tamaño de poro (nm)	Especies retenidas	Flujo (l/m ² h)(**)
Microfiltración (MF)	100-1000	Bacterias, y partículas	50-200
Ultrafiltración (UF)	5-50	Virus, coloides y macromoluculos	50-100
Nanofiltración (NF)	2-5	Materia orgánica natural, azúcares y iones divalentes	10-50
Ósmosis inversa (OI)	< 1 (*)	Iones monovalentes y moléculas de bajo peso molecular.	10-30

(*) Poros no detectables

(**) Aplicaciones para el tratamiento del agua

1.2 MODELOS DE OPERACIÓN

Existen diferentes modelos de operación que deben ser considerados:

A. FILTRACIÓN TANGENCIAL

En este tipo de filtración, el líquido es bombeado tangencialmente a lo largo de la superficie de la membrana. Una presión aplicada hace que una parte del fluido pase al otro lado de la membrana. Cuando trabajamos en filtración tangencial el flujo de agua es reciclado. Durante la recirculación el flujo es paralelo a la superficie de la membrana. La filtración tangencial tiene un alto costo energético.

La velocidad del flujo de alimentación paralela a la membrana es relativamente alta. La finalidad del uso de este modelo de operación es controlar el espesor de la capa que se deposita sobre la superficie de la membrana. Consecuentemente la velocidad del flujo del agua y las fuerzas de la corriente son altas, las cuales permiten arrastrar lejos del flujo del agua los sólidos que quedan suspendidos.

Con la filtración tangencial se pueden conseguir flujos estables. Aun así las instalaciones en las que se utiliza la filtración tangencial deben ser limpiadas de vez en cuando.

⁴ Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. A.G. Fane, Wei Xi and Wang Rong. Elsevier (2006).

La filtración tangencial es aplicada en ósmosis inversa (a partir de ahora será designada por las siglas OI), nanofiltración (a partir de ahora la designaremos por las siglas NF), ultrafiltración (a partir de ahora la designaremos por las siglas UF) y microfiltración (a partir de ahora la designaremos por las siglas MF), dependiendo del tamaño de poro de la membrana.

B. FILTRACIÓN NORMAL (DEAD-END)

Cuando la filtración normal se lleva a cabo, toda el agua que entra en la superficie de la membrana pasa a través de esta debido a la presión. Algunos componentes y sólidos se quedarán en la membrana mientras el flujo de agua pasa a través de esta. Esto depende del tamaño de poro de la membrana. Consecuentemente, el agua experimentará una mayor resistencia para pasar a través de la membrana. Habrá una disminución del flujo a través de la membrana cuando la presión en el agua de alimentación sea continua. Después de un cierto tiempo el flujo ha disminuido de tal manera que la membrana debe ser limpiada.

La filtración normal es aplicada debido a que la pérdida de energía es menor que en filtración tangencial. La presión que es necesaria para que el agua pase a través de la membrana se llama presión transmembrana (TMP).

La presión transmembrana es definida como el gradiente de presión de la membrana o como la media de la presión de la alimentación menos la presión del permeado.

Durante la limpieza de la membrana, los componentes son eliminados químicamente o físicamente. Cuando el proceso de limpieza es realizado, el módulo está temporalmente fuera de servicio. Como resultado, el proceso de filtración normal es un proceso discontinuo.

1.3 MECANISMOS DE *FOULING*

El *fouling* es el ensuciamiento de la superficie de la membrana o dentro de ella, que no es fácilmente reversible por lavado u otros procesos como eliminación de la presión. Algunas especies que causan el *fouling* pueden ser eliminadas por la limpieza física o química pero algunas incrustaciones son irreversibles. El efecto del ensuciamiento es reducir la permeabilidad de la membrana (disminución del flujo a presión constante o aumento de la presión con un flujo constante) y altera también la retención de soluto.

El *fouling* deteriora el rendimiento de la membrana, aumenta los costos de la operación y también disminuye la vida útil de la membrana.

El efecto del *fouling* puede ser descrito por la ley de Darcy⁵ de la siguiente manera:

$$J_v = \frac{dV}{A \cdot dt} = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + \sum R_i)} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde:

- ✓ J_v ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$): Es el flujo volumétrico de permeado.
- ✓ V (m^3): Es el volumen total de permeado.
- ✓ A (m^2): Área de la superficie de la membrana.
- ✓ Δp (Pa): Diferencia de presión transmembrana.
- ✓ η (Pa·s): Viscosidad del permeado.
- ✓ R_m (m^{-1}): Resistencia de la membrana limpia.
- ✓ R_i (m^{-1}): Resistencia de varios factores adicionales durante el proceso de filtración como resultado de la polarización y del ensuciamiento posterior.

La caída de presión, Δp , se denomina frecuentemente como la presión transmembrana o TMP. Es frecuente agrupar las resistencias de depósito en un solo término R_c .

$$J_v = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_c)} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Las ecuaciones 1 y 2 pueden ser aplicadas a todos los modelos de operación (filtración normal, filtración tangencial, presión constante y flujo constante).

MECANISMOS DEL *FOULING* E INTERPRETACIÓN

El *fouling* puede tomar tres formas genéricas:

- ✓ Restricción de los poros: Una reducción del diámetro de poro debida a la adsorción/deposición. Pequeños cambios en el diámetro de poro tienen un efecto significativo en la permeabilidad de la membrana.

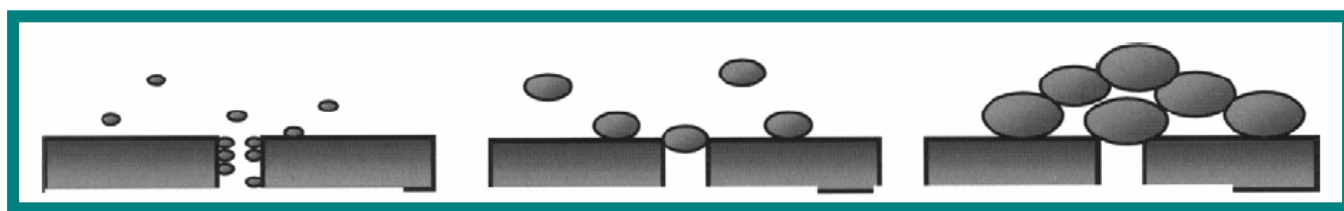
⁵ Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. A.G. Fane, Wei Xi and Wang Rong. Elsevier (2006).

- ✓ Bloqueo de poros: Especies tales como, coloides o agregados bloquean el interior de los poros.
- ✓ Formación de una película en la superficie: Deposición de partículas, agregados y precipitados.
- ✓ *Biofouling*: Tipo de deposición superficial debido a la adhesión bacteriana.

El mecanismo de contaminación biológica es más frecuente en el tratamiento de aguas residuales, debido a la existencia de nutrientes. Los otros tres mecanismos pueden encontrarse en el tratamiento del agua, en microfiltración y ultrafiltración ya sea en secuencia o simultáneamente.

El tercer mecanismo puede encontrarse también en nanofiltración. En la figura 1 aparece un dibujo que representa las diferentes formas que puede tomar el *fouling*.

Figura 1: Esquema de los mecanismos de ensuciamiento.⁶



En la figura 1 aparece de izquierda a derecha: restricción de los poros, bloqueo de poros y formación de una película en la superficie.

1.4 ESPECIES QUE PROVOCAN EL *FOULING*

Cualquiera de la especies en el agua de alimentación puede provocar el *fouling* y su impacto dependerá de sus características y de su concentración, así como también influirán las propiedades de la membrana tales como el tamaño de poro, la hidrofobicidad, el modo de funcionamiento y el flujo aplicado. Las sustancias del agua sin tratar que más afectan a las membranas son: coloides, partículas suspendidas, microorganismos, sustancias orgánicas macromoleculares disueltas y compuestos inorgánicos.

La materia orgánica natural es la sustancia que más afecta a las membranas en la filtración de aguas naturales.

⁶ Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. A.G. Fane, Wei Xi and Wang Rong. Elsevier (2006).

El término de materia orgánica natural (designada por sus siglas inglesas NOM) abarca sustancias tales como coloides, macrosolutos y sustancias húmicas como por ejemplo, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y otros compuestos hidrofílicos.⁷

2. MEMBRANAS

Tal y como ha consensuado la Comunidad Científica, las membranas se definen como: “La región que actúa como barrera entre dos fluidos restringiendo o favoreciendo el movimiento de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella”⁸

Dichas membranas están presentes en multitud de lugares, desde aplicaciones industriales hasta en nuestro mismo cuerpo.

En multitud de ocasiones es necesario separar unas especies de otras con el objetivo final de purificarlas, recuperarlas, analizarlas o seleccionarlas para que participen en una reacción química. Estas separaciones se fundamentan en diferentes técnicas y sistemas de fragmentación en función de la finalidad última del estudio o investigación, teniendo en cuenta, asimismo, las diferentes especies implicadas.

Teniendo en cuenta estos parámetros, podemos clasificar las membranas atendiendo a varios criterios como son: su propia naturaleza, su estructura o el mecanismo de transferencia. En la tabla 2 se muestra una clasificación de las membranas, teniendo en cuenta los criterios anteriormente mencionados.

Tabla 2: Clasificación de Membranas.

NATURALEZA	Sintéticas	Biológicas	
		Inorgánicas	Metálicas Vítreas Cerámicas
		Orgánicas	Porosas Densas
		Mixtas	
ESTRUCTURA	Estructura microscópica	Porosidad	Densas Porosas
		Configuración	Asimétricas Simétricas
		Líquidas	Soportadas No soportadas
	Estructura macroscópica	Laminares Tubulares Fibras huecas	

⁷ Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. A.G. Fane, Wei Xi and Wang Rong. Elsevier (2006).

⁸ Calvo, J.I. “Caracterización de membranas de microfiltración. Aspectos estructurales y funcionales” Tesis doctoral. Universidad de Valladolid (1995).

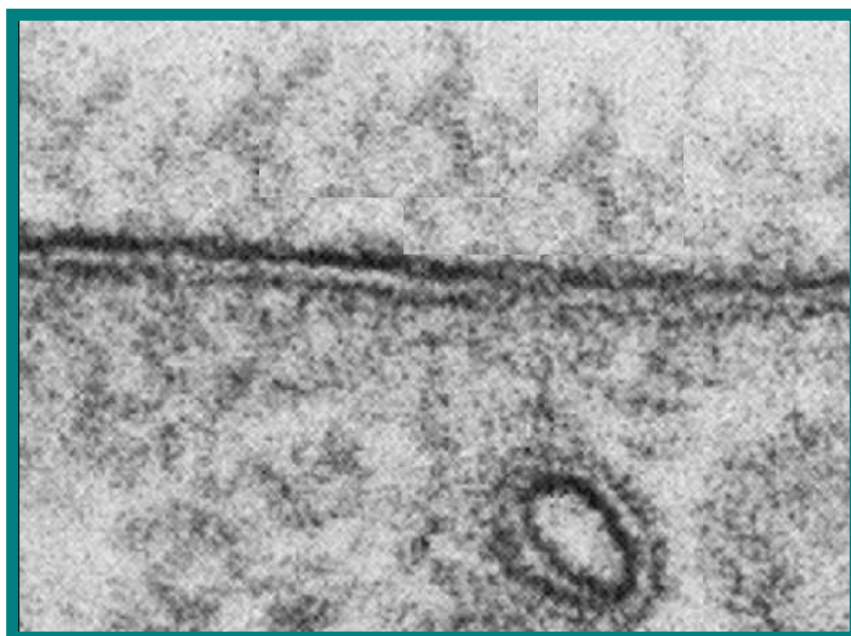
Tabla 2 (continuación): Clasificación de Membranas.⁹

TRANSPORTE	Porosas	Flujo fase gaseosa	Tipo Knudsen
			De flujo viscoso
		Flujo fase líquida	
	Densas	Difusión	
		De cambio iónico	Catiónico Aniónico

2.1 NATURALEZA DE LAS MEMBRANAS

A. MEMBRANAS BIOLÓGICAS:¹⁰ Las membranas biológicas son aquellas que se encuentran en los seres vivos, podemos encontrar membranas a nivel celular las cuales son barreras de intercambio o aislamiento de la célula con el exterior, o a nivel pluricelular delimitando órganos funcionales. A excepción de las membranas celulares, las membranas biológicas son láminas finas de tejido que cubren los órganos del cuerpo de los seres vivos. De los cientos de membranas biológicas con esta función, unas de ellas son las membranas mucosas que recubren los canales y las cavidades del cuerpo. El comportamiento y las funciones son muy variadas, como consecuencia de la diversidad de órganos y niveles en los que están presentes. En la figura 2 se muestra una imagen de una membrana celular.

Figura 2: Membrana celular.¹¹



⁹ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martinez.

¹⁰ Cereijido, M.Rounno, C.A. "Introduction to the study of biological membranes", Gordon&Breach Science Publishers, Nueva York, EEUU (1971).Harrison, R.Lunt, G.G, "Biological membranes; their structure and fuction", Blake, Ed.Londres, Gran Bretaña (1980).

¹¹ www.iespando.com

B. MEMBRANAS SINTÉTICAS: ¹² En la actualidad existen una gran variedad de membranas sintéticas que se han ido mejorando con el objetivo de optimizar su comportamiento para una determinada operación de separación. Las membranas sintéticas se clasifican en varias categorías, de acuerdo a su composición, función estructura y forma.

Composición: mixta, inorgánica y orgánica.

Función: destilación de agua, diálisis, separación de gases, ultrafiltración, microfiltración y electrodiálisis.

Estructura: homogénea y asimétrica.

Forma: laminar, tubular, fibra hueca.

Considerando su composición podemos diferenciar:

B.1. Membranas inorgánicas ¹³

Las membranas inorgánicas son especialmente estables térmica y químicamente y son resistentes a las diferencias de presión.

Existen tres tipos de membranas inorgánicas:

- ✓ Membranas metálicas
- ✓ Membranas vítreas
- ✓ Membranas cerámicas

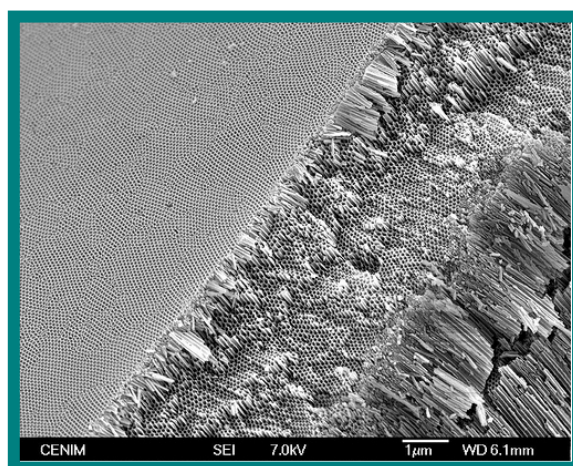
Membranas metálicas: ¹⁴ Las membranas metálicas se obtienen principalmente por sinterizado de polvos metálicos de níquel, hierro, cobre, etc. Su principal aplicación es la purificación o la separación de gases con alta difusividad, principalmente hidrógeno. Si se quieren membranas de ultrafiltración, lo que se hace es recubrir las paredes de los poros con óxido de aluminio. Estas membranas se producen tanto en láminas planas como en módulos en espiral. En la figura 3 se muestra una imagen de una membrana metálica.

¹² Audinos, R. "Les membranes artificielles"

¹³ Larbot, A. Guizard, C. Julbe, A. Cot, L. "Inorganic Membranes: new concepts and developments"

¹⁴ McCaffrey, R. R., McAtee, Grey A. E., Allen C. A., Cummings, D. G., Appelhans A. D., Wring R. B., Jolley J. G. "Inorganic membranes" (1987).

Figura 3: Membrana metálica.¹⁵



Membranas vítreas:¹⁶ Las membranas de vidrio se preparan a partir de óxidos de silicio (SiO_2) y en función de los aditivos añadidos en su preparación (boro, sodio, etc.) las propiedades pueden ser distintas.

Aunque la estructura de sílica no es muy resistente químicamente, se puede mejorar parcialmente con un tratamiento superficial de la estructura interna de los poros haciendo la superficie más hidrofóbica.¹⁷ Estas membranas de vidrio se pueden obtener por varios métodos, por ejemplo, uno de ellos es por prensado, donde las partículas o polvo de vidrio son sinterizadas por efecto de la presión mecánica. Las ventajas de las membranas de vidrio es que pueden formar fácilmente los capilares (fibras huecas), pudiéndose modificar igual que se hace con las fibras huecas porosas. En ellas se han medido permeabilidades de gases de bajo peso molecular ($\text{H}_2, \text{Ne}, \text{O}_2$ etc) en función de la temperatura.

Membranas cerámicas: Las membranas cerámicas son las más desarrolladas, ya que poseen un campo de aplicación mucho más amplio. Las membranas cerámicas se fabrican por combinación de un metal con un no-metal, formando óxidos, nitruros o carburos.

Estas membranas pueden fabricarse por sinterizado.¹⁸ El proceso de sinterización consiste en aglutinar un material granulado o en forma de polvo por efecto de la presión y la temperatura con objeto de conseguir una lámina sólida de porosidad variable.

¹⁵ www.cienciaysugerencia.es

¹⁶ Bhavé R.R “Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications” Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUU (1991).

¹⁷ Schnabel R. Vaultont “High pressure techniques with porous glass membranes” Desalination (1978).

¹⁸ Furneaux, R.C. Rigby, W.R. Davidson, A.P. “The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidezed aluminium”

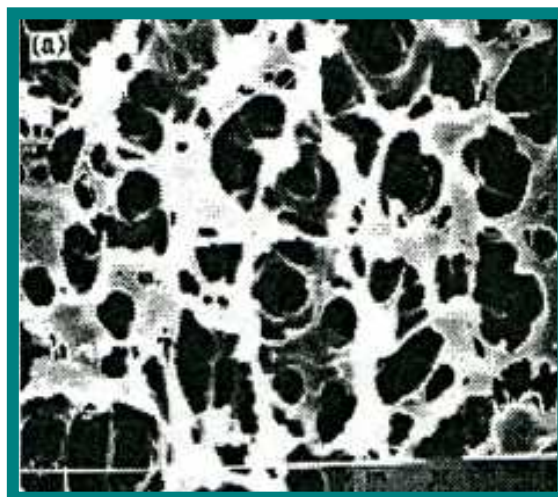
Las principales características de las membranas inorgánicas son su alta estabilidad térmica, mecánica y química. Prueba de ello, es que las membranas cerámicas son capaces de soportar 800° C mientras que las membranas orgánicas pueden llegar como mucho a los 300°C. Este incremento de temperatura aumenta nuestras posibilidades de trabajo. En el caso de la filtración de líquidos, al aumentar la temperatura se abre la posibilidad de mejorar la solubilidad de la alimentación, pudiendo trabajar a mayores concentraciones y viscosidades.

Incluso desde el punto de vista de la duración de las membranas, el lavado a altas temperaturas es mucho más eficaz, pudiéndose esterilizar con el paso de vapor de agua.

Si analizamos la estabilidad mecánica de estas membranas encontramos tanto ventajas como inconvenientes: si bien podemos decir que poseen un módulo de tensión muy alto, no es menos cierto que son materiales frágiles; de ahí que puedan soportar altas presiones, sin embargo, como contrapartida, se rompen fácilmente por golpes o vibraciones.

La característica más importante de la membranas inorgánicas es su estabilidad química, sobre todo el en el caso de las membranas cerámicas, que son estables frente a variaciones de pH, siendo capaces de soportar casi todos los disolventes orgánicos. Además en el campo de la ultrafiltración, las membranas cerámicas suelen presentar una baja afinidad química en un amplio número de moléculas orgánicas (proteínas, grasas, etc). Esto hace que la adsorción química sea baja, reduciendo el riesgo de ensuciarse. Si esto lo unimos a la facilidad de limpieza hace que el tiempo de vida de estas membranas sea mayor que el de otras de tipo polimérico. En la figura 4 se muestra una imagen de una membrana cerámica.

Figura 4: Membrana Cerámica.



B.2. Membranas orgánicas o poliméricas

La mayoría de las membranas que se comercializan hoy en día están hechas de polímeros, a excepción de aquellas procedentes de derivados de la celulosa. La causa principal de esta circunstancia está relacionada con la versatilidad que tienen los polímeros que los ha hecho también imprescindibles en otras aplicaciones tecnológicas e industriales.

Los polímeros son sustancias que se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas.

Los polímeros tienen ciertas ventajas que enumeramos a continuación:

- ✓ Se puede ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, factor que influye en la permeabilidad y selectividad de las membranas.
- ✓ Los polímeros pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas, hecho que supone una ventaja en el plano tecnológico.
- ✓ La gran variedad de polímeros existentes permite escoger los más apropiados para diseñar una membrana específica.
- ✓ Los polímeros tienen una fuerza mecánica elevada para evitar la ruptura de la membrana.
- ✓ Tienen una elevada porosidad para garantizar un flujo suficiente, además resisten las altas temperaturas.

Existen dos tipos de polímeros, los naturales y los sintéticos.

Los polímeros sintéticos se sintetizan por polimerización, policondensación o poliadición de diferentes monómeros. Los materiales poliméricos utilizados en la preparación de membranas son diversos y su selección no es arbitraria sino que depende de las necesidades de la aplicación para la que están destinadas.

Para apreciar la gran diversidad de materiales existentes, en la tabla 3 se indican algunos de los polímeros que se utilizan habitualmente para la preparación de membranas monocomponentes u homopoliméricas y algunas de las aplicaciones más habituales de los mismos como ejemplo de la variedad de posibilidades que brindan este tipo de materiales.¹⁹

A partir de las diferentes propiedades que tiene el material y teniendo en cuenta la naturaleza del proceso que se quiere realizar se podrá elegir el polímero mas adecuado.

Un ejemplo de propiedad característica de los polímeros es la temperatura de transición vítrea (Tg) que se define como la temperatura a partir de la cual un polímero amorfo pasa del estado vítreo al estado elástico en el que la rotación de los grupos laterales de las cadenas poliméricas es más libre y permite conseguir membranas con cierta flexibilidad.²⁰

Para valores de Tg inferiores a 25 grados centígrados, el polímero se encuentra en forma fluida a temperatura ambiente. Tal y como se muestra en la tabla 3 existe un gran rango de valores.

Tabla 3: Homopolímeros y sus aplicaciones en tecnología de membranas.²¹

Polímero	Siglas*	Tg(°C)	Aplicaciones						
			D	MF	UF	OI	SG	PV	ED
Acetato de celulosa	CA	80	♦	♦	♦	♦	♦		
Cloruro de polivinilo	PVC	87		♦					
Fluoruro de polivinilideno	PVDF	-40		♦	♦				♦
Nitrato de celulosa	CN	53			♦				
Óxido de polifenileno	PPO	167			♦		♦		
Perfluorocarbono	PFC	-							♦
Poliacrilonitrilo	PAN	80-104	♦		♦				

¹⁹S.P. NUNES,K.V. PEINEMANN, Membrane Technology in the chemical Industry, Wiley-VCH, (2001).

²⁰M.MULDER, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer A.P. (1991).

²¹ Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas.Jose Macanás de Benito.

Tabla 3 (continuación): Homopolímeros y sus aplicaciones en tecnología de membranas.

Polímero	Siglas*	Tg (°C)	Aplicaciones						
			D	MF	UF	OI	SG	PV	ED
Polialcoholvinílico	PVA	65-85	♦		♦			♦	
Poliamida	PA	50			♦		♦		
Poliamidaimida	PAI	-			♦		♦		
Polibutilenotereftalato	PBTP	-					♦		
Policarbonato	PC	150-155	♦	♦			♦		
Polidimetilsiloxano	PDMSi	-123					♦	♦	
Polieteramida	PEA	-				♦			
Poliéteretercetona	PEEK	143					♦		
Poliéteretercetona sulfonada	SPEEK	-					♦		♦
Polieterimida	PEI	210					♦		
Poliétersulfona	PESu, PES	225-230			♦				
Polietileno	PE	-60,-90,-120	♦				♦	♦	
Polietilenotereftalato	PET	69		♦					
Polifurfural	PFU	-				♦			
Poliimida	PI	300			♦		♦		
Polimetilmetacrilato	PMMA	10	♦						
Polipropileno	PP	-10		♦					
Polisulfona	PSf,PSu	190			♦		♦		
Politetrafluoroetileno	PTFE	-113		♦					♦
Sulfuro de polifenileno	PPS	85			♦				
Triacetato de celulosa	CTA	187			♦	♦			

*En algunos casos las siglas corresponden al nombre del polímero en inglés.

Tg: Temperatura de transición vítrea

D: Diálisis

MF: Microfiltración

UF: Ultrafiltración

OI: Ósmosis inversa

SG: Separación de gases

PV: Pervaporación

ED: Electrodialisis

Otro ejemplo típico, variable según el polímero, es la afinidad por el agua (hidrofilicidad). En las membranas de microfiltración se utilizan generalmente materiales hidrofóbicos como el Policarbonato (PC), el Polipropileno Isotáctico (PP) o el Fluoruro de Polivinilideno (PVDF).

A pesar de sus buenas prestaciones, uno de los problemas más importantes en la aplicación de estos polímeros es la adsorción de solutos que implica una disminución del flujo. A esta disminución de flujo se la conoce con el nombre de *fouling*. Para superar este inconveniente, la tendencia actual es usar membranas hidrofílicas de celulosa o de ésteres de celulosa o bien materiales de mayor estabilidad química como Poliamidas (PA), Poliimidas (PI) o Polisulfonas (PSf).²²

Las membranas poliméricas se dividen en dos grupos haciendo referencia a su estructura interna, porosas y no porosas (densas). El límite para pertenecer a una u otra categoría viene dado por la resolución de las técnicas de caracterización de materiales porosos. Así, habitualmente se considera que una membrana es porosa si tiene poros con un diámetro superior a 20 Å. Por el contrario, si no existe evidencia de poros de ese tamaño se considera que la membrana es densa, aunque se admite que puede contener huecos con diámetros comprendidos entre 10 y 20 Å.

En el caso de membranas porosas, su selectividad está determinada principalmente por el tamaño y la dispersión de tamaño de los poros que a su vez se ve afectada por el método de fabricación de la membrana.

²² K.SCOOT, Handbook of industrial membranes, Elsevier (1995).

Sin embargo, la naturaleza del polímero en estas membranas microporosas solo afectará a propiedades como la adsorción física o química y a la estabilidad (química, mecánica y térmica).

Las propiedades de transferencia de masa para las membranas no porosas están fuertemente influenciadas por algunas de las propiedades intrínsecas del polímero, como el grado de cristalinidad, la estructura, etc.

Las membranas poliméricas pueden estar fabricadas a partir de uno o varios polímeros; en función de esto las podemos dividir en membranas homogéneas y membranas compuestas.

Las primeras están fabricadas a partir de un único polímero, mientras que las segundas surgen de la superposición de capas de distintos materiales.

Estas membranas compuestas, generalmente están formadas por dos capas con distinta porosidad, denominadas capa porosa y capa fina. La capa porosa tiene como finalidad dar consistencia mecánica a la membrana, afectando lo menos posible a sus propiedades de permeabilidad y retención. Para ello, su permeabilidad debe ser muy alta y el tamaño de sus poros muy superior al de la capa fina.²³

La capa fina es la que determina las propiedades de selectividad y permeabilidad de una membrana compuesta.

Esta capa esta soportada sobre la capa porosa, permitiendo así reducir notablemente su espesor con lo que aumenta la permeabilidad de la membrana, al ser esta inversamente proporcional al espesor de la misma.

La aplicación de esta técnica en la fabricación de membranas es válida tanto para las membranas porosas como para las densas. Además, es posible aumentar el número de capas de la membrana con el fin de aumentar su selectividad.

Membranas mixtas

Las membranas mixtas son aquellas membranas compuestas en las que una de las dos capas está formada por un polímero mientras que la otra es de un material inorgánico, generalmente cerámico. La razón de emplear este último son sus características de resistencia térmica, mecánica y química.

La capa fina será un material polimérico, que se elegirá en función de la aplicación que se quiera dar a la membrana.

²³ Mulder, M. "Basic Principles of Membranes Technology" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1991).

2.2 PROCESOS DE SEPARACIÓN

El fundamento de la separación depende esencialmente de las diferencias en las propiedades físico-químicas de las sustancias implicadas. Algunas de estas propiedades son el tamaño, la solubilidad, la volatilidad, la densidad, la geometría molecular, etc. Como consecuencia de la gran variedad de propiedades físico-químicas, existen varios métodos de separación disponibles y la elección del método más conveniente en cada uno de los casos es crucial para poder reducir los costes de preparación de un producto concreto.

Los procesos que utilizan membranas son teóricamente simples, ya que idealmente solo incluyen dos fluidos (fase de alimentación y fase de recuperación o permeado) y un elemento separador (membrana). Sin embargo, la creciente complejidad de las operaciones que necesitan un tratamiento de separación hace que los procesos con membranas sean a su vez más complicados.

De manera general, algunas de las principales **ventajas** de los procesos que emplean membranas son:

- ✓ La separación se realiza de forma continua.
- ✓ El consumo de energía es pequeño.
- ✓ Los procesos son fácilmente combinables con otros procesos de separación.
- ✓ Las propiedades de las membranas son ajustables.
- ✓ El coste no es elevado.
- ✓ No es preciso añadir aditivos.

No obstante, las virtudes expuestas en la lista anterior son generales pero no son estrictamente compartidas por todos y cada uno de los procesos que utilizan membranas. Existen casos concretos en que la energía necesaria para llevar a cabo la separación es un obstáculo importante para la extensión industrial del proceso (por ejemplo la electrodiálisis). Otros procesos implican necesariamente la suma de aditivos para mejorar el funcionamiento del proceso de separación o para evitar el ensuciamiento (*fouling*) que puede mermar las propiedades separadoras de las membranas.

Al mismo tiempo, aunque la variedad de membranas existente es muy amplia y su modificación es sencilla, todavía no se dispone de las membranas ideales para determinados procesos.

Desde el punto de vista industrial, entre las ventajas citadas destaca claramente la facilidad de combinar los procesos de membranas con otros procesos de separación así como la relativa facilidad de tratar volúmenes diferentes.

No hay que olvidar, que los procesos de membranas tienen también de manera general una serie de inconvenientes intrínsecos que implican la necesidad de la investigación en este campo. Algunas de las principales dificultades son: bloqueo de la membrana por concentración o ensuciamiento (que es lo que comúnmente se denomina *fouling*), vida corta y baja selectividad.²⁴

Vamos a hacer una breve descripción de los procesos de separación con membranas más importantes.

Los clasificaremos atendiendo a la fuerza generalizada impulsora.²⁵

A. PROCESOS DE SEPARACIÓN CON UN GRADIENTE DE PRESIÓN

En este apartado vamos a hablar de los procesos que utilizan como fuerza generalizada un gradiente de presión hidrostática, los cuales son: microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. En la tabla 4 se muestra una comparación entre los procesos de membranas regidos por un gradiente de presión.

Tabla 4: Comparación entre los procesos de membranas regidos por el gradiente de presión.²⁶

MICROFILTRACIÓN	ULTRAFILTRACIÓN	HIPERFILTRACIÓN
Separación de partículas (bacterias, levaduras)	Separación de macromoléculas	Separación de solutos de bajo peso molecular (sal, glucosa, lactosa)
Presión osmótica despreciable	Presión osmótica despreciable	Presión osmótica alta (5-25 bar)

²⁴ K.SCOTT, Handbook of industrial membranes, Elsevier, (1995).

²⁵ Lakshminarayana, N. "Transport phenomena in membranes" Academia Press, Nueva York, EEUU (1972).

²⁶ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martinez.

Tabla 4 (continuación): Comparación entre los procesos de membranas regidos por el gradiente de presión.

MICROFILTRACIÓN	ULTRAFILTRACIÓN	HIPERFILTRACIÓN
Presión aplicada baja (< 2bar)	Presión aplicada baja (1-10 bar)	Presión aplicada alta (10-60 bar)
Estructura simétrica	Estructura asimétrica	Estructura asimétrica
Espesor de la capa de separación (10-150 μm)	Espesor de la capa de separación (0.1-1 μm)	Espesor de la capa de separación (0.1-1 μm)
Separación basada en el tamaño de la partícula	Separación basada en el tamaño de la partícula	Separación basada en la diferencia en la solubilidad y la difusividad.

Una diferencia entre estos procesos es la presión aplicada como consecuencia del tamaño de poro diferencial de las membranas empleadas.

En microfiltración las membranas usadas son simétricas con tamaños de poro de 0.1 a 10 μm , y las diferencias de presión son de 0.1 a 2 bares.

En la ultrafiltración se separan moléculas o partículas pequeñas, de menos de 0.3 μm de diámetro, empleándose presiones de 2 a 10 bares, y el tipo de membrana que se usa aquí es de tipo asimétrico.

Cuando las moléculas a separar son aún más pequeñas, entre 2000 y 3000 g/mol, el mecanismo es la ósmosis inversa, y como la presión osmótica en este caso es significativa, es necesario aplicar presiones capaces de superar esta: entre 20 y 100 bares.

B. PROCESOS DE SEPARACIÓN CON UN GRADIENTE DE POTENCIAL QUÍMICO O ELECTROQUÍMICO.

Estos fenómenos aparecen a través de una membrana que separa dos disoluciones acuosas de igual o diferente concentración, de modo que se producen procesos de difusión a través de ella. Las sustancias que se difunden pueden ser electrolíticas, no electrolíticas o mezcla de ambas.

C. PROCESOS DE SEPARACIÓN DEBIDO A UN CAMPO ELÉCTRICO APLICADO.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sistema separado por una membrana puede haber una corriente a través de esta debido al movimiento de los iones, el cual se verá favorecido si la membrana es conductora. Nunca se va a encontrar una membrana que impida totalmente el paso de corriente, incluso para el caso de membranas no selectivas.

Dentro de este apartado cabe destacar los siguientes procesos:

Electrodialisis: Recibe este nombre el movimiento de iones a través de la membrana.

Electroósmosis: Tiene lugar cuando además de la transferencia de iones hay un transporte de disolvente.

D. PROCESOS DE SEPARACIÓN DEBIDO A UN GRADIENTE DE TEMPERATURA.

Hasta ahora todos los fenómenos descritos tienen lugar en sistemas isotermos, pero también tienen su interés aquellos que se producen cuando las dos especies separadas tienen temperaturas distintas.

Mantener un gradiente de temperatura a través de la membrana da lugar a:

- ✓ Un flujo de disolvente llamado termoósmosis
- ✓ Un flujo de electrolito que hace que aparezca una fuerza electromotriz llamada potencial de difusión térmico.

En la tabla 5 se resumen los procesos de membranas más relevantes técnica y económicamente, dos factores que han de tenerse en cuenta puesto que las membranas se emplean para rentabilizar el proceso.

Tabla 5: Procesos de separación de membranas.²⁷

PROCESO DE SEPARACIÓN	TIPO DE MEMBRANA	FUERZA CONDUCTORA	FUERZA DE SEPARACIÓN	RANGO DE APLICACIÓN
Microfiltración	Microporosa simétrica con d_p entre 0.1 y 10 μm	Diferencia de presión hidrostática entre 0.1 y 1 bar	Tamizado debido al radio de poro y la absorción	Cultivos celulares y partículas
Ultrafiltración	Microporosa asimétrica con d_p entre 1 y 10 μm	Diferencia de presión hidrostática entre 0.5 y 5 bar	Tamizado	Separación de disoluciones macromoleculares
Ósmosis inversa	De tipo “piel” asimétrica	Diferencia de presión hidrostática entre 20 y 100 bar	Tamizado-difusión	Separación de sales y microsolutos en disoluciones
Separación de gases	Homogénea o polímero poroso	Gradiente de concentración	Difusión, solubilidad	Separación de mezcla de gases
Diálisis	Microporosa simétrica con d_p entre 0.1 y 10 μm	Gradiente de concentración	Difusión en capa de libre convección	Separación de sales y microsolutos en disoluciones macromoleculares
Pervaporación	Asimétrica, piel densa	Gradiente de concentración	Difusión	Resolución de mezclas azeotrópicas
Electrodialisis	De intercambio catiónico o aniónico	Gradiente de potencial eléctrico	Por carga eléctrica y tamaño de partícula	Desalinización de disoluciones iónicas
Electrofiltración	Microporosa con d_p entre 5nm y 10 μm	Gradiente de potencial eléctrico	Por carga eléctrica y tamaño de partícula	Similar a MF y UF

²⁷ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.

2.3 ESTRUCTURA DE LA MEMBRANA

La estructura de la membrana es uno de los factores fundamentales que más va a influir en el comportamiento de la misma. Cuando hablamos de la estructura de la membrana hay que aclarar si estamos trabajando a nivel macroscópico o microscópico.

A nivel macroscópico se observan propiedades como el espesor, la estructura porosa y la posible asimetría de la membrana, factores que influyen en la velocidad de transporte así como en la selectividad.

A nivel microscópico son más importantes otras propiedades: la naturaleza cristalina o amorfa, la naturaleza química, la existencia de cargas eléctricas, el tamaño de poro, etc. Pero el primer elemento determinante de la estructura de las membranas es el proceso empleado en su fabricación. Algunos de estos se describen a continuación.

2.3.1 MÉTODOS GENERALES DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS

Los procedimientos de obtención de membranas se han clasificado en cinco grandes grupos, atendiendo a la naturaleza del proceso físico-químico principal que interviene en cada caso. A su vez, alguno de estos procedimientos generales se lleva a cabo según distintas variantes, como se recoge en la tabla 6.

Tabla 6: Membranas sintéticas: estructura, preparación y aplicaciones.²⁸

TIPO DE MEMBRANA	MATERIAL	ESTRUCTURA	PROCESO DE PREPARACIÓN	APLICACIONES
Cerámicas y metálicas	Arcilla, sílica, óxido de aluminio, grafito, plata, tungsteno	Microporosa con d_p entre 0.05 y 20 μm **	Deposición y sinterizado de polvos cerámicos o metálicos	Filtración a temperaturas elevadas, separación de gases
Vidrio	Vidrio	Microporosa con d_p entre 10 y 100 μm	Tratamientos de fases ácidas en mezclas bicomponentes	Filtración de mezclas moleculares
Poliméricas sinterizadas	PTFE, PET, PP *	Microporosa con d_p entre 0.1 y 20 μm	Deposición y sinterizado de polímeros en polvo	Filtración de suspensiones, filtración de aire

* PTFE: Politetrafluoroetileno.

PP: Polipropileno.

PET: Polietilen-tereftalato.

** d_p : Diámetro de poro.

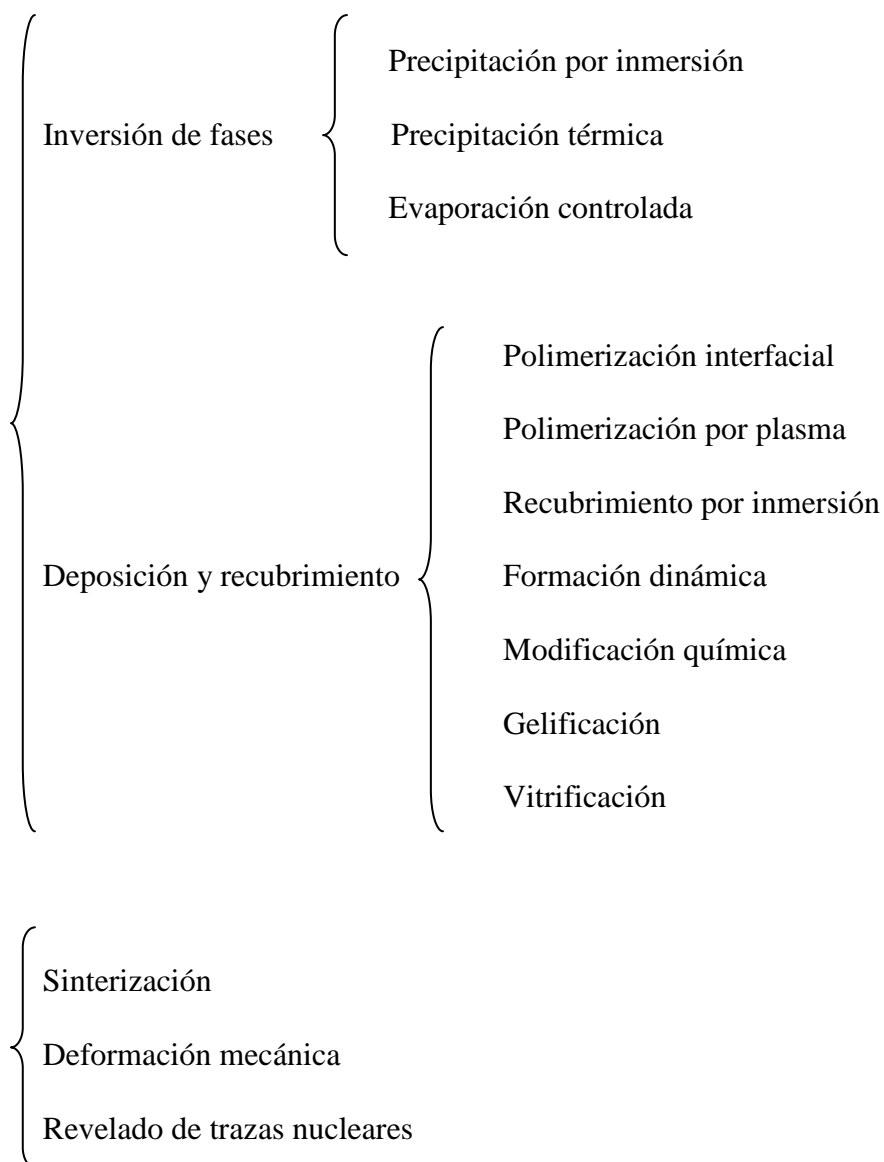
²⁸ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.

Tabla 6 (continuación): Membranas sintéticas: estructura, preparación y aplicaciones.

TIPO DE MEMBRANA	MATERIAL	ESTRUCTURA	PROCESO DE PREPARACIÓN	APLICACIONES
Track-etched	PC,Poliéster,mica, Metálicas *	Microporosa con d_p entre 0.02 y 20 μm	Irradiación de una película polimérica en una subestructura microporosa	Filtración de suspensiones, filtración estéril de disoluciones biológicas
Microporosas simétricas de inversión de fases	Ésteres de celulosa	Microporosa con d_p entre 0.1 y 10 μm	Deposición (casting) de una disolución polimérica y precipitación del polímero con una sustancia no disolvente	Filtración estéril, purificación de agua, diálisis
Asimétricas	Ésteres de celulosa, Poliamida, Polisulfona	Homogénea o microporosa, capa fina con una subestructura microporosa	Deposición (casting) de una disolución polimérica y precipitación del polímero con una sustancia no disolvente	Ultrafiltración y ósmosis inversa, separación de disoluciones moleculares
Compuestas	Ésteres de celulosa, Poliamida, Polisulfona	Película polimérica homogénea en una subestructura microporosa	Deposición de una película fina polimérica en una subestructura microporosa	Ósmosis inversa, separación de disoluciones moleculares
Homogénea	Goma de silicona	Película polimérica homogénea	Extrusión de una película polimérica homogénea	Separación de gases
Intercambio iónico	Polivinilclorato, polisulfona, PET	Película polimérica homogénea o microporosa con iones fijados, cargados positiva o negativamente	Por inmersión de polvo de intercambio iónico en un polímero	Electrodiálisis, desalinización
Poliméricas extendidas (Stretched)	PTFE, PET	Microporosa con d_p entre 0.1 y 5 μm	Extensión de una película polimérica parcialmente cristalina	Filtración de aire, filtración de disolventes orgánicos

* PC: Policarbonato.

Los métodos generales de obtención de membranas son:²⁹



Una vez que hemos señalado los métodos generales de obtención de membranas, vamos a centrarnos en algunos de ellos.

A. MÉTODO DE INVERSIÓN DE FASES: La inversión de fases es un proceso basado en el cambio de estado de un polímero que pasa de manera controlada de fase líquida a estado sólido.

Existen diferentes razones por las cuales una disolución de un polímero puede precipitar: presencia de un no-solvente, evaporación del disolvente o cambios de temperatura (congelación). Regulando las condiciones de precipitación, la morfología de la membrana puede ser controlada.

²⁹ A.Hernández, F.Tejerina, J.I. Arribas, L.Martínez, F.Martinez, microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa ,Universidad de Murcia (1990).

Dentro de las técnicas de inversión de fase, la precipitación por evaporación del disolvente es la más simple de todas. En este caso, el polímero se disuelve en un disolvente apropiado y la disolución obtenida se distribuye sobre un soporte. Para realizar correctamente la deposición del film de disolución polimérica se puede emplear una cuchilla. Una vez depositada la disolución de polímero se deja evaporar el disolvente en una atmósfera adecuada, preferiblemente inerte.

Esta técnica de preparación puede modificarse si se desea aplicando una temperatura superior a la temperatura ambiente para acelerar la evaporación en el caso de disolventes poco volátiles.³⁰

No obstante, el proceso más habitual de inversión de fase es la precipitación por inmersión. Este proceso de solidificación se produce al cambiar el entorno del polímero desde una disolución a una mezcla de dos disolventes miscibles, uno de los cuales hace precipitar el polímero ya que no puede disolverlo. Al introducir una solución distribuida uniformemente sobre un soporte en un baño de coagulación, se forma la membrana.

La precipitación térmica es un proceso similar al anterior, con la diferencia que aquí la evaporación es rápida debido a un cambio brusco de temperatura. En cualquiera de los tres casos las membranas que se obtienen son asimétricas.

B. DEPOSICIÓN Y RECUBRIMIENTO: En estos métodos se recurre a la fijación de una película delgada de material con propiedades selectivas sobre una base porosa que sirve de soporte, dando lugar a una membrana compuesta de tipo asimétrico

El soporte puede ser en unos casos integrante de la propia membrana (soporte poroso) o un simple molde para su fabricación.

Estos métodos presentan cierta analogía con el de inversión de fases ya que también diferenciamos dos películas, pero en este caso el modo en que se obtiene la película y la posterior fijación al soporte supone etapas diferentes.

C. REVELADO DE TRAZAS NUCLEARES: En este método se somete a una membrana densa a un haz de partículas nucleares ionizante, cuyas trayectorias a través del polímero son las que se transforman en los poros tras un tratamiento químico (revelado) posterior.³¹

³⁰ M. Mulder "Basic Principles of Membranes Technology" Kluwer A.P. (1991).

³¹ Quinn, J.A, Anderson, J. Ho, W.S, Petzny, W.J., "Model pores of molecular dimension. Preparation and characterization of track_etched membranes" Biophys.J. (1972).

D. SINTERIZACIÓN: Consiste en aglutinar, por efecto de la temperatura y/o de la presión, un material granular o pulverulento, con el fin de conseguir una lámina sólida más o menos porosa.^{32 33}

E. DEFORMACIÓN MECÁNICA: En este método se produce una deformación mecánica a la película polimérica, así, si se le aplica una tensión adecuada, se pueden conseguir membranas con estructuras de celdillas (microfisuras) formadas al producirse roturas en el seno del material.³⁴

2.3.2 MICROESTRUCTURA DE LA MEMBRANA

Cuando hablamos de las membranas sintéticas orgánicas las dividimos en dos grandes grupos: porosas y densas; esta división también se hace necesaria en este apartado.

A. MEMBRANAS DENSAS

Su mecanismo de transporte depende de la solubilidad y la difusividad de la molécula transportada a través del material. Su permeabilidad está controlada por el espesor de la membrana y por las propiedades físicas y químicas del polímero: cristalinidad, estructura de la cadena, etc.

Aunque no tienen poros propiamente dichos, en ellas se puede hablar de un diámetro de poro equivalente (por ejemplo dando el tamaño de la mayor molécula que es capaz de atravesarla, aunque esto solo se puede decir de una forma aproximada pues hay otros factores que pueden hacer que en el caso de moléculas iguales la facilidad de paso a través de la membrana sea distinta)

B. MEMBRANAS POROSAS

Son aquellas en las que su estructura microporosa se puede asemejar a una barrera perforada, pudiendo ser atravesada por aquellas partículas cuyo tamaño sea inferior al tamaño del poro.

Estas membranas se dividen en homoporosas y heteroporosas, aunque esta división es un tanto arbitraria ya que nunca se pueden encontrar filtros totalmente homoporosos.

³² Hernández, A. F. Arribas, J.I.Martínez, L.Martínez “Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa”. Universidad de Murcia (1990).

³³ Gester, D. Veyre, R. “Mineral ultrafiltration membranes in industry” en Acs Symp.

³⁴ Sarada, T. Sawyer, L.C.Ostler, M. “Three dimensional structure of Celgard microporous membranes”, J.Memb.Sci, 15 (1983) 97.

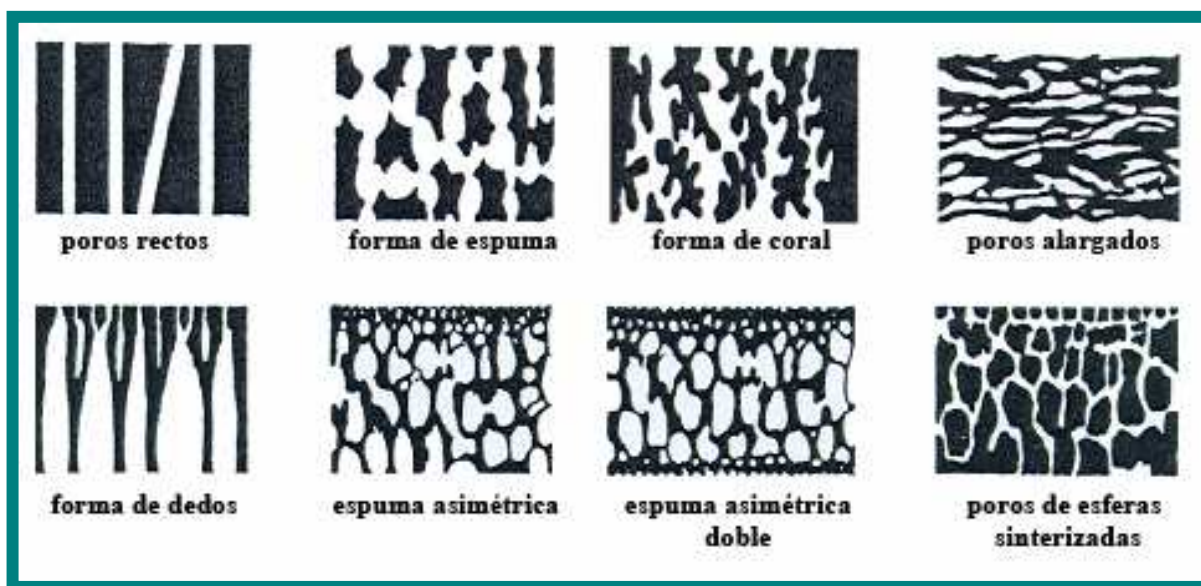
Se habla de membranas homomoporasas cuando al hacer su distribución de tamaños de poro, la dispersión es pequeña, es decir, la distribución (muchas veces de tipo gaussiano) no es muy ancha.

Si esa dispersión es grande entonces se habla de membranas heteroporosas. Esto suele ocurrir en las membranas poliméricas donde no existen poros propiamente dichos, sino que son los huecos en el entramado del polímero, los que permiten el paso a través de la membrana.

2.3.3 CONFIGURACIÓN DE LA MEMBRANA

Desde el punto de vista de la configuración, las membranas pueden clasificarse en: membranas simétricas y asimétricas. Una clasificación más específica nos conduciría a distinguir dentro de cada grupo otro tipo de membranas, como se aprecia en la figura 5 es el caso por ejemplo de las membranas de microfiltración.

Figura 5: Diferentes tipos de poros de membranas simétricas (arriba) o asimétricas abajo.³⁵



³⁵ Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas. Jose Macanás de Benito.

A. MEMBRANAS SIMÉTRICAS

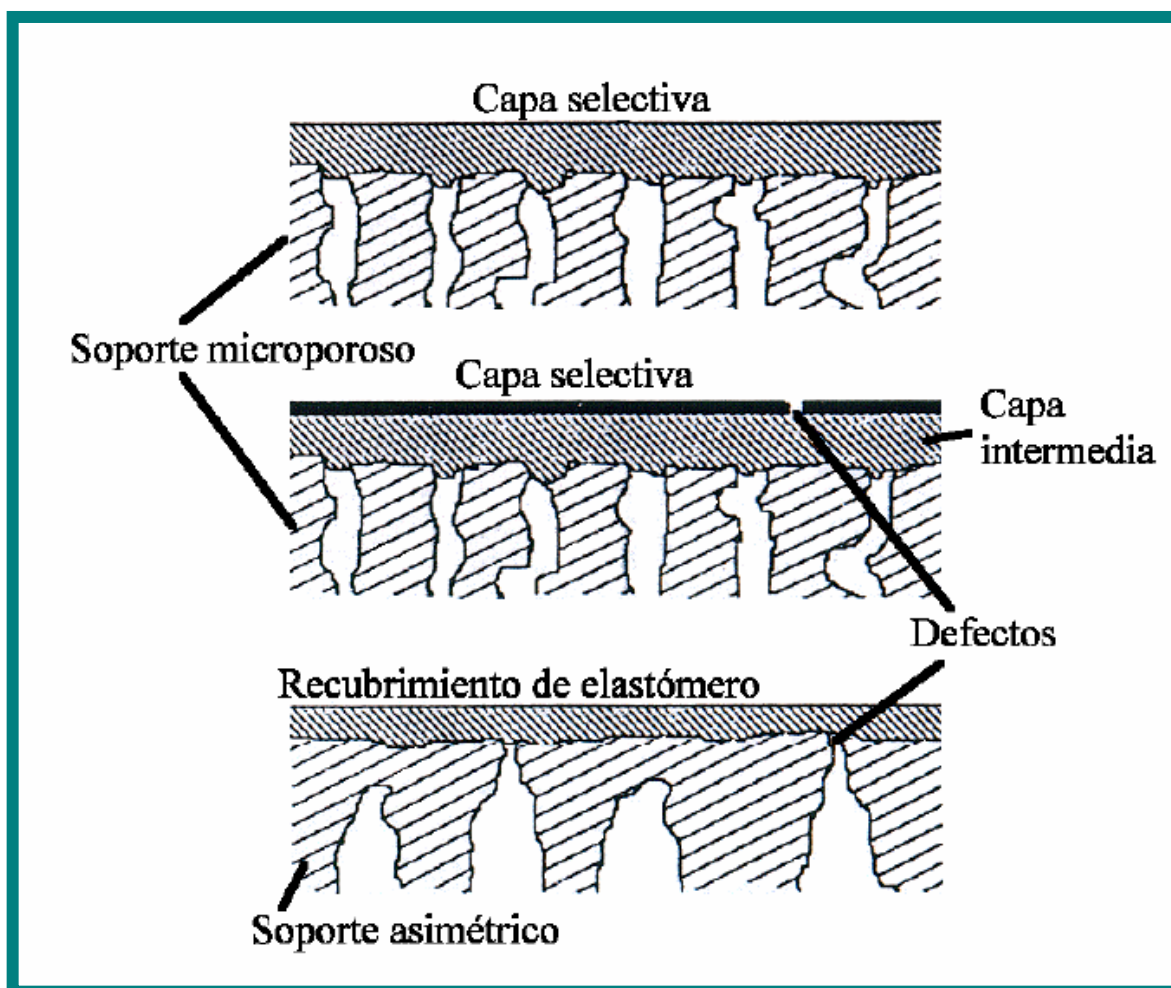
Son aquellas en las que sus propiedades morfológicas (diámetro de poro, porosidad, etc) y sus propiedades funcionales (permeabilidad, retención, etc) no dependen de la cara de la membrana que se elija para realizar el análisis.

B. MEMBRANAS ASIMÉTRICAS

Estas membranas tienen propiedades morfológicas y/o funcionales distintas por ambas caras de la membrana. Se fabrican, bien sean homogéneas o compuestas con una estructura de doble capa: capa fina y capa porosa.³⁶ La primera capa es la que proporciona las características de funcionalidad a las membranas. La capa porosa proporciona una mayor resistencia mecánica.

En la figura 6 aparece un esquema de un corte transversal de una membrana compuesta.

Figura 6: Esquema de un corte transversal de una membrana compuesta.³⁷



³⁶ Kesting, R. "Synthetic polymeric membranes", McGraw-Hill, Nueva York, EEUU (1971).

³⁷ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.

Las membranas asimétricas típicas tienen un espesor de 50 a 200 μm con una capa de 0.1 a 1 μm . Nuevas técnicas permiten la producción de membranas comerciales con una superficie de espesor mayor que 0.1 μm . Las membranas con una superficie muy delgada tienen mayor probabilidad de tener agujeros, y puesto que el flujo a través de tales espacios es muy rápido comparado con la difusión a través de un polímero denso, solo unos pocos agujeros por unidad de área pueden disminuir la selectividad apreciablemente.

Una solución a este problema consiste en cubrir la membrana con un polímero muy permeable pero no selectivo, que llene los agujeros y no reduzca en forma apreciable la permeabilidad del resto de la membrana. Las membranas asimétricas se preparan en forma de láminas planas, tubos o fibras huecas tan pequeñas como 40 μm de diámetro. Las pequeñas fibras huecas son lo suficientemente fuertes para resistir las presiones elevadas sin ningún soporte adicional, pero las láminas planas necesitan soportes adicionales.³⁸

2.3.4 MACROESTRUCTURA DE LA MEMBRANA

Desde el punto de vista macroscópico podemos dividir las membranas en tres tipos:

A. LAMINARES

Son láminas planas, las cuales se podrán manipular para formar otro tipo de módulos dependiendo de su propia flexibilidad.

B. TUBULARES

Son tubos porosos con diámetros entre 5-25 mm y longitud típica en el rango de 600-6000 mm pudiendo ser de un solo canal o de multicanales. Este tipo es uno de los más usados a nivel industrial sobre todo por su facilidad de limpieza.

C. FIBRAS HUECAS

Son microtubos porosos de diámetros comprendidos entre 0.2 y 1.25 mm. Se suelen suministrar en paquetes constituidos por un gran número de fibras.

En la tabla 7 describimos los tipos de módulos y sus características utilizados para el tratamiento del agua.

³⁸ Operaciones unitarias en ingeniería química (Séptima edición) Warren L.McCabe, Julian C.Smith, Peter Harriott.

Tabla 7: Tipos de módulos para el tratamiento del agua.³⁹

Módulo	Ventajas	Desventajas	Modo de operación
Tubular	No es necesaria una prefiltración fina de la alimentación	Coste alto de energía, baja densidad de compactación	Filtración tangencial *
Fibras huecas	Baja energía, alta densidad de compactación	Posible necesidad de un tratamiento previo	Filtración normal o filtración tangencial
Espiral	Alta densidad de compactación	Posible necesidad de un tratamiento previo, coste de energía moderado	Filtración tangencial

* Posible filtración normal

3. MECANISMO DE TRANSPORTE

El transporte a través de una membrana va a estar condicionado tanto por la naturaleza y la estructura de la membrana como por las propiedades físicas y químicas de las sustancias que la atraviesan. Desde este punto de vista podemos analizar el transporte a través de tres tipos distintos de membranas: porosas, densas y de cambio iónico.

3.1 TRANSPORTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS POROSAS.

Este tipo de transporte es de tipo convectivo, estando controlado por las propiedades dinámicas del fluido a través de los poros.

Si la sustancia es pura o bien si se trata de una mezcla de sustancias, estará también influido por la difusión de cada uno de los componentes en el seno del fluido. Según el tipo de fluido se puede diferenciar entre flujo en fase gaseosa o flujo en fase líquida.

3.2 TRANSPORTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS DENSAS.

En este tipo de membranas el transporte viene definido en términos del mecanismo de disolución-difusión, siendo un parámetro muy importante la solubilidad.

³⁹ Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. A.G. Fane, Wei Xi and Wang Rong. Elsevier (2006).

El modelo disolución-difusión considera que las especies permeables se disuelven en el material que forma la membrana y difunden a través de ella siguiendo un gradiente de potencial químico como fuerza impulsora⁴⁰.

3.3 TRANSPORTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS DE CAMBIO IÓNICO.

El intercambio iónico se hace con la disolución a separar y según esté la membrana cargada positiva o negativamente este intercambio será aniónico o catiónico, respectivamente. Para ello es necesario que la membrana tenga cargas fijas.⁴¹

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

Existen una gran cantidad de membranas diferentes, las cuales pueden diferenciarse significativamente en su estructura y composición, de forma que su comportamiento funcional es diferente. Por ello es necesario caracterizar las membranas de forma que se puedan ajustar a cada uno de los procesos buscando la mejor optimización. Cualquier pequeño cambio en los parámetros de formación de la membrana puede modificar su estructura y, consecuentemente, producir efectos drásticos en los procesos en los que intervienen.

De acuerdo con lo dicho, podemos definir el término caracterización de una membrana, como el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas.

Lo que intentamos conseguir con la caracterización de una membrana es la predicción de sus prestaciones en un proceso dado.

Podríamos pensar que con una caracterización morfológico-estructural adecuada se podría anticipar con total exactitud el comportamiento y rendimiento del filtro dentro de un proceso de separación determinado; sin embargo, la realidad es más compleja debido a que no siempre se conoce con exactitud el mecanismo que lleva a este tipo de comportamiento y por otra parte hay muchos factores presentes en el proceso que no siempre es posible evaluar.

⁴⁰ J.G. Wijmans, R.W.Baker, The solution-diffusion model: a review, J.Membr.Sci.107, 1-21,(1995).

⁴¹ M. Mulder "Basic Principles of Membranes Technology" Kluwer A.P.(1991).

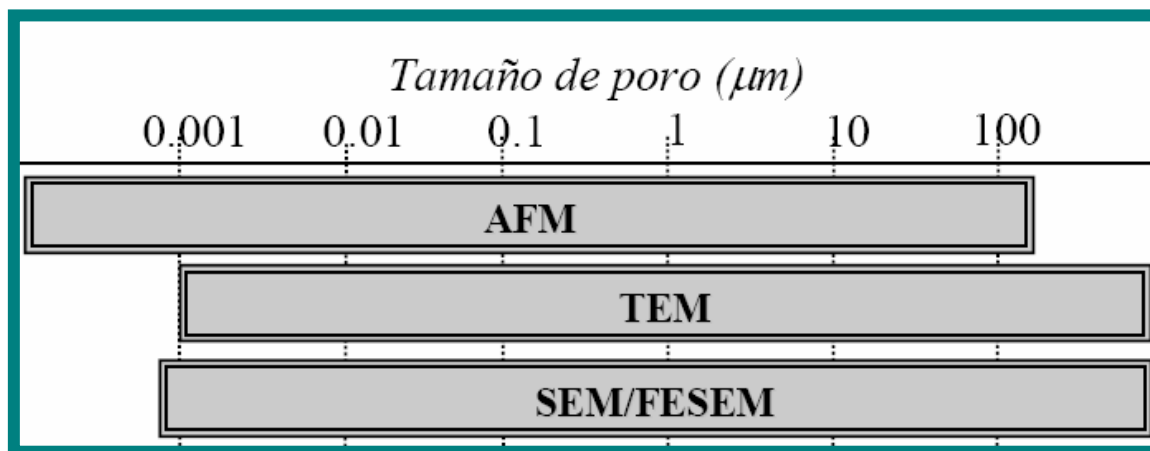
Por ello es necesario conocer el mayor número de parámetros posibles de la membrana, sobre todo aquellos relacionados con su funcionamiento en condiciones experimentales similares a las que se prevean en la aplicación de la misma. De acuerdo con esto, los parámetros de caracterización normalmente se dividen en dos grandes grupos: parámetros estructurales y parámetros funcionales.

La caracterización estructural supone fundamentalmente, la determinación experimental de los siguientes parámetros:

- ✓ Distribución estadística de tamaños de poro, ya que raramente se observan en una membrana poros de un tamaño único.
- ✓ Morfología y tamaño medio de los poros, expresados generalmente mediante un factor de forma y un valor de radio o de diámetro de poro equivalente.
- ✓ Densidad superficial (volúmica) de poros, es decir, el número de los mismos por unidad de área de la superficie (volumen) de la membrana.
- ✓ Porosidad en volumen, o fracción del volumen total de membrana que está ocupada por los poros o huecos. En ciertos casos puede ser conveniente caracterizar también una porosidad en superficie, definida de forma paralela a la anterior.
- ✓ Rugosidad, que pone de manifiesto las diferencias de altura que puede haber en la superficie de una membrana.
- ✓ Tortuosidad, ya que en general los poros no son cilíndricos, de forma que el área ocupada en la superficie no se corresponde después con el volumen ocupado en el interior de la membrana.

Dentro de la caracterización estructural, uno de los parámetros más importantes es el rango de tamaños de poro que cada técnica cubre. En la figura 7 aparecen los rangos de los principales métodos para analizar las distribuciones de tamaño de poro.

Figura 7: Rangos de los principales métodos para analizar las distribuciones de tamaño de poro.⁴²



- ✓ AFM: Microscopía de fuerza atómica
- ✓ TEM: Microscopía electrónica de transmisión
- ✓ SEM/ FESEM: Microscopía electrónica de barrido/ Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

En cuanto a la caracterización funcional de las membranas lo que se estudia es la permeabilidad, los coeficientes de retención y factores de separación, los coeficientes de difusión efectiva, las características de adsorción, así como diversas pruebas de compatibilidad química, mecánica y física.^{43 44 45 46 47 48 49 50}

⁴² Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.

⁴³ Kamide, K. Manabe, S. "Characterization technique of straight-through porous membranes" en "Ultrafiltration Membranes and Applications", Cooper, A.R. (Ed), Plenum Press, Nueva York, (EEUU), (1990).

⁴⁴ Rasneur, B. "Porosimetry (characterization of porous membranes)", en Proc. "Summer school on Membrane Sci. and Tech", Cadarache, Francia (1984)

⁴⁵ Lowell, S. Shields, J.E. "Powder surface area and porosity", Powder Technology Series, Scarlett, B. (Ed), J. Wiley and Sons Inc. Nueva York, EEUU (1987).

⁴⁶ Mulder, M. "Basic Principles of membrane technology", Kluwer, Dordrecht, Holanda (1991)

⁴⁷ Romanos, G.E. Stubos, A.K. Mitropoulos, A.Ch. Kanellopoulos, N.K. "Pore structure characterization of mesoporous inorganic membranes", en Proc. Euromembrane '97, Twente, Holanda (1997).

⁴⁸ Bowen, W.R. Hilal, N. Lovitt, R.W. Sharif, A.Q. Williams, P.M. "Atomic force microscope studies of membranes: force measurements and imaging in electrolyte solution", en Proc. Euromembrane '97, Twente, Holanda (1997).

⁴⁹ Palacio, L. Rodríguez, M.L. Prádanos, P. Calvo, J.I. de Saja, J.A. Hernández, A. "Microscopic study of a clean and fouled composite membrane", en Proc. Euromembrane '97, Twente, Holanda (1997).

⁵⁰ Palacio, L. Prádanos, P. Calvo, J.I. Hernández, A. "A multidisciplinary approach towards pore size distribution of microporous and mesoporous membranes", en "Surface Chemistry and Electrochemistry" Smith-Sørensen, T. (Ed), Marcel Dekker Inc. Nueva York, EEUU (1998).

Para determinar estos parámetros que hemos ido enumerando, se dispone de una serie de técnicas experimentales de caracterización más o menos complejas, que nos permiten evaluar las diversas propiedades de las membranas. En la tabla 8 aparecen algunas de las técnicas más usadas actualmente.

Tabla 8: Técnicas de caracterización de membranas.⁵¹

Métodos generales	Técnicas relacionadas
Técnicas microscópicas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Microscopía electrónica: SEM, TEM, FESEM, etc. ✓ Microscopía de barrido: STM, AFM.
Penetración de fluidos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desplazamiento de líquido: Interfase gas-líquido Interfase líquido-líquido ✓ Porometría de mercurio
Adsorción-desorción de gases	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Porometría de adsorción-desorción de gases ✓ Permporometría
Solidificación capilar	✓ Termoporometría
Medidas de permeación	✓ Test de retención de solutos: Modelo de película (film model)
Técnicas espectroscópicas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Iones: Espectroscopía de dispersión de iones Espectroscopía de retrodispersión Rutherford Espectrometría de masas de iones secundarios ✓ Electrones Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS,S-ray photoelectron spectroscopy)

⁵¹ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.

Tabla 8 (continuación): Técnicas de caracterización de membranas.

Métodos generales	Técnicas relacionadas
Técnicas espectroscópicas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fotones (ultravioleta, visible, infrarrojo, etc): Espectroscopía de reflexión interna (IRS, Internal reflection spectroscopy) Reflectancia total atenuada (ATR, Attenuated total reflectance) Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, FTIR, etc) Espectroscopía fotoacústica (PAS, Photoacoustic spectroscopy) ✓ Protones: Resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear magnetic resonance)
Medida de interacción superficie-soluto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Medida de ángulos de contacto <ul style="list-style-type: none"> • Métodos directos Gota depositada (Sessile drop) Burbuja cautiva (Captive bubble) Barra vertical (Vertical rod) • Métodos indirectos: Métodos tensiométricos (plato de Wilhelmy, balanza de Guastalla, etc) Método de capilaridad
Medida de interacción superficie-soluto	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Medida de tensión superficial Gota depositada (Sessile drop) Gota colgada (Pendant drop) Altura del capilar Plato de Wilhelmy Anillo de Nouy Presión máxima de burbuja

A continuación se detallan algunas características de las técnicas más utilizadas:

- ✓ Microscopía
- ✓ Espectroscopía

4.1 TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

Desde hace tiempo se han venido usando diversas técnicas microscópicas en la caracterización de membranas. Sin embargo, ese estudio no es posible hacerlo simplemente con microscopios ópticos, ya que, en la mayoría de los casos, no alcanzan la resolución necesaria. De este modo, se hizo necesario el desarrollo de otras técnicas microscópicas no ópticas. En este sentido, un gran avance lo supuso el nacimiento de la microscopía electrónica, la cual se ha visto después complementada con la microscopía de sonda; esta, gracias a su potencialidad, ha permitido un análisis en todo el rango de tamaños normalmente encontrados en la ciencia de las membranas.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Esta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie y/o de una serie de cortes transversales y/o longitudinales de la membrana. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos; esto produce una gran cantidad de interacciones entre el material y el rayo electrónico las cuales permiten identificar los materiales presentes en la muestra así como una caracterización física de los poros y orificios de la superficie.

A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño de poro medio y la distribución de tamaños de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana o de sus diversas capas constitutivas, etc.

Clásicamente se han utilizado dos modos de operación en la microscopía electrónica que se usan habitualmente en el estudio de membranas: microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Actualmente hay otro nuevo modo denominado microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy).

En la primera de ellas se utiliza un haz de electrones de entre 100 y 200 keV, obteniéndose la imagen de la diferencia de la dispersión, tanto elástica como inelástica, del haz de electrones, al atravesar zonas con distinta configuración física o composición química.

Para las imágenes SEM se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra; en este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV.

Los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde 20X hasta 10^5 X, dando imágenes con una gran profundidad de campo, de modo que proporcionan una valiosa información sobre la textura de las partículas.

El principal problema de estas técnicas microscópicas que hemos comentado es como preparar la muestra de forma que se obtengan imágenes sin ningún tipo de artificios. El primer paso en la preparación es secar la muestra con cuidado; para evitar el colapso de la estructura inicial se sigue la técnica de secado por frío con nitrógeno líquido o el método de secado con dióxido de carbono en el punto crítico.

Para determinar la estructura interna de los materiales porosos, se suelen realizar estudios de cortes transversales de la membrana, pero de forma que no se distorsione la estructura interna; para ello se corta, con un ultramicrotomo, a la temperatura del nitrógeno líquido y se fija perpendicularmente al porta-muestras.

Normalmente, para analizar una muestra, se cubre con una capa metálica muy delgada (habitualmente una película de oro del orden de unos cientos de angstroms), con lo que crece la producción de electrones secundarios aumentando así el contraste de las imágenes.⁵² Para el análisis por TEM se necesita un proceso más complicado ya que la muestra primero se empapa y después se corta con un microtomo, si es necesario. El medio donde se ha de empapar la muestra se ha de elegir de modo que aquél no influya en esta y la sección que se corte ha de ser lo suficientemente delgada como para que los electrones puedan penetrar en ella, es decir, menos de 50nm. Si solo se va a usar la muestra en este análisis, se puede hacer una réplica de ella, por evaporación térmica de grafito en una cámara de vacío, el cual es condensado en la superficie de la membrana. Por este método se reproducen fielmente las irregularidades de la superficie del material el cual se elimina disolviéndolo. Esto puede ser necesario hacerlo, en membranas poliméricas.⁵³

La máxima resolución del TEM es aproximadamente de 0.3-0.5 nm, mientras que para el SEM es diez veces mayor, usándose en ambos casos un haz de electrones altamente energético. Cuando se usa el TEM, el espesor de la muestra debe ser del orden de las 0.05 μ m mientras que para el SEM la calidad de la imagen no va estar afectada por el espesor de la muestra. Viendo el proceso que siguen las muestras, nos damos cuenta que estas se pueden dañar, sobre todo en membranas poliméricas o biológicas, lo cual hace más difícil su análisis.

⁵² Riedel, C. Spohr, R. "Transmission properties of nuclear track filters", J.Memb.Sci. 7 (1980) 225.

⁵³ Allen, T. "Particle size measurement", Chapman and Hall, Londres, Gran Bretaña (1997).

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), se desarrolló y usó, ya a principios de los 80 para observar las superficies de los poros en las membranas de ultrafiltración; hoy en día se han conseguido muy altas resoluciones (más de 0.7 nm) incluso con haces poco energéticos.⁵⁴

Todo este estudio se completa con un tratamiento estadístico de las imágenes, ya que estas se pueden después digitalizar, almacenando los datos matricialmente. El mapa de datos resultante es fácil de analizar con un soporte informático adecuado.

4.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

En muchas ocasiones es de gran importancia conocer el material real de la membrana y su estructura química. Esa importancia es debida a que los grupos funcionales en la superficie, son los que dictan las propiedades químicas y físicas de la membrana. Así, por ejemplo, el conocimiento de la estructura química de la superficie es esencial cuando se están estudiando los mecanismos de adsorción de macromoléculas, como las proteínas, en la membrana.⁵⁵

ESPECTROSCOPIA DE FOTONES

Espectroscopía de reflectancia difusa.

Este tipo de espectroscopía ha sido muy usada tanto en el rango del visible, como en el infrarrojo. La reflectancia difusa está presente cuando el espectro es función de los fenómenos de adsorción y de los de dispersión que se producen al analizar muestras fuertemente dispersantes como polvos. Aquí la intensidad de la radiación que llega al detector esta dada en función de las partes real e imaginaria del índice de refracción.

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) no es una técnica de superficie ya que las medidas también reflejan la composición de todo el conjunto. No obstante puede servir para estudiar la superficie si se deposita una fase sobre un substrato que nos dé un espectro en la misma región.

Dentro de este grupo de técnicas están las llamadas espectroscopias de transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR, DFTIR si es difusa). La primera, es apropiada sobre todo para el estudio de fenómenos de adsorción.

⁵⁴ Kim, K.J. Fane, A.G. Fell, C.J.D. Suzuki, T. Dickson, M.R. "Quantitative microscopic study of surface characteristics of UF membranes" J.Memb.Sci. 54 (1990) 89.

⁵⁵ Fu, F-N. Fuller, M.P. Singh B.R. "Use of Fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy for the study of surface adsorption of proteins", Appl. Spectr. 47 (1993) 98.

5. APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS

Podemos hacer una última clasificación de las membranas atendiendo a la aplicación que tengan. Los procesos más usuales son: separación de gases, ósmosis inversa, electrodiálisis, diálisis, ultrafiltración y microfiltración. A excepción del primero que se refiere a fases gaseosas, el resto de los procesos trabajan con fases líquidas.

5.1 SEPARACIÓN DE GASES Y VAPORES

En los procesos de separación de gases se utilizan membranas homogéneas asimétricas y membranas compuestas. Una de las aplicaciones más destacables es la separación de los componentes del aire (enriquecimiento en O₂).

Por su parte, la pervaporación es un proceso en el cual un componente líquido de una mezcla permea selectivamente a través de una membrana densa. Mediante la pervaporación se pueden realizar separaciones de mezclas azeotrópicas que una destilación sencilla no permitiría resolver. Una aplicación muy extendida es la deshidratación de disolventes.

A. MEMBRANAS POROSAS

Cuando se permite difundir una mezcla gaseosa a través de una membrana porosa a una región de presión más baja, el gas permeable a la membrana es enriquecido en los componentes de peso molecular más bajo, debido a que estos se difunden más rápido.

B. MEMBRANAS DENSAS

El transporte de gases a través de membranas densas (no porosas) de polímeros se lleva a cabo mediante un mecanismo de difusión de la disolución. El gas disuelto en el polímero en el lado de alta presión de las membranas, se difunde a través de la fase del polímero y se evapora en el lado de baja presión.

La velocidad de la transferencia de masa depende del gradiente de concentración en la membrana si la solubilidad es proporcional a la presión.⁵⁶

⁵⁶ Operaciones unitarias en ingeniería química (Séptima edición) Warren L. McCabe, Julian C. Smith, Peter Harriott.

5.2 DIÁLISIS

Las membranas de poros delgados se utilizan en la diálisis. Entendiendo la diálisis como un proceso para la eliminación selectiva de solutos de bajo peso molecular a partir de una disolución, permitiendo que difundan dichos solutos en una región de menor concentración. Hay poca o ninguna diferencia de presión a lo largo de la membrana, siendo el flujo de cada soluto proporcional a la diferencia de concentración. Los solutos de elevado peso molecular son principalmente retenidos en la disolución de alimentación, debido a que su difusividad es menor y su difusión en los poros pequeños se dificulta cuando las moléculas son casi tan grandes como los poros.

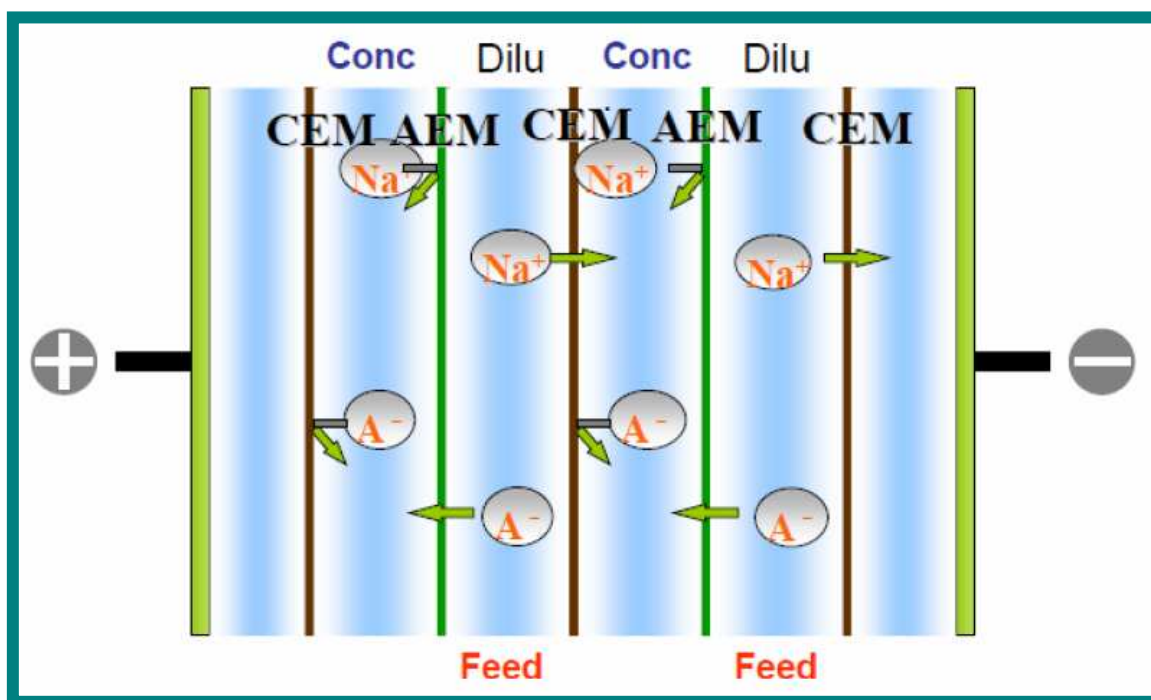
La aplicación más conocida de la diálisis es la empleada en el caso de los riñones artificiales; con el objetivo de eliminar los productos de desecho a partir de la sangre de personas con enfermedad renal. Se utilizan membranas de fibra hueca celulósica o de polisulfona, pasando la sangre a través de las fibras mientras que una disolución salina circula en el exterior. La urea y otras moléculas pequeñas se difunden a través de la membrana hacia la solución externa, mientras las proteínas y las células son retenidas en la sangre.

5.3 ELECTRODIÁLISIS

En electrodiálisis se emplean membranas de intercambio iónico con carga fija para obtener por ejemplo agua pura de disolución salina. El campo eléctrico aplicado, pone los iones salinos (solutos) en movimiento hacia el electrodo de signo contrario.

Como las membranas resultan impermeables a los iones con carga de igual signo que la membrana, se produce un rechazo que finalmente proporciona una disolución salina altamente concentrada y otra disolución desalada. En la figura 8 aparece un esquema del principio de electrodiálisis.

Figura 8: Principio de electrodiálisis.⁵⁷



5.4 ULTRAFILTRACIÓN, MICROFILTRACIÓN E HIPERFILTRACIÓN (NANOFILTRACIÓN- ÓSMOSIS INVERSA)

En todos los casos la fuerza impulsora es la diferencia de presión.

A. ULTRAFILTRACIÓN

En el caso de la ultrafiltración se trabaja con diferencias de presión entre 2 y 10 bares, y los materiales que atraviesan la membrana son los disolventes, los iones y las moléculas de bajo peso molecular.

El funcionamiento de una membrana de ultrafiltración se caracteriza por el flujo permeado, el porcentaje de rechazo y la concentración de soluto en la corriente retenida. El flujo permeado con frecuencia disminuye con el tiempo debido a la suciedad de la membrana.

Prevención del *fouling*

A. Pretratamiento de la corriente de alimentación:

Para bajar la concentración de las especies responsables de este fenómeno.

- ✓ Químicos: ajuste del pH
- ✓ Físicos: prefiltración (MF, UF y OI)

⁵⁷ www.cma.gva.es

B. Limpieza:

- ✓ Retrolavado (solo en MF). La dirección de la filtración es invertida para eliminar todos los elementos que obstruyen la membrana
- ✓ Lavado químico: ácidos, bases, detergentes, desinfectantes. Tomar las precauciones indicadas para cada membrana

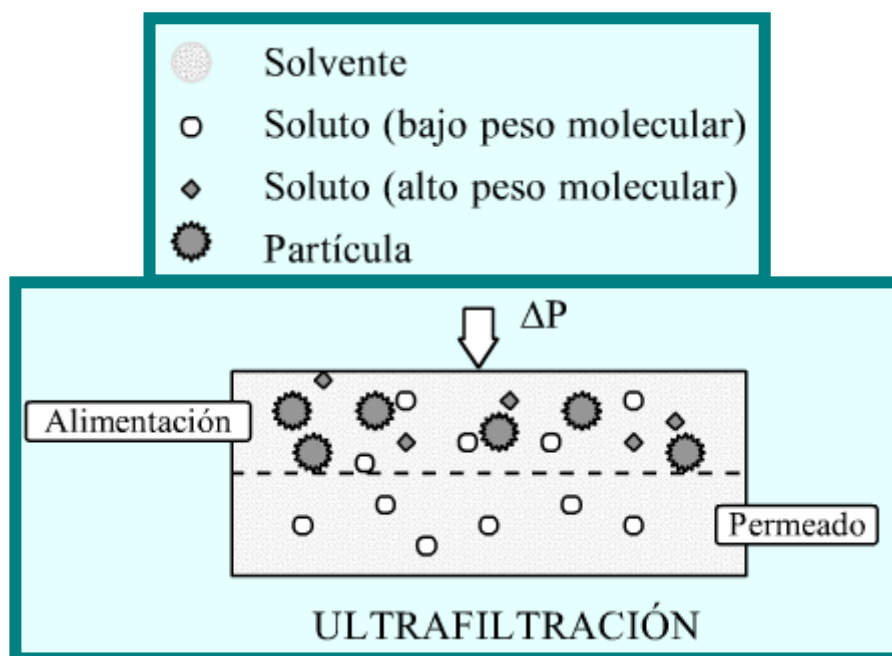
C. Pretratamiento de la interfase de la membrana:

Para disminuir la interacción entre la superficie de la membrana y las especies responsables del *fouling*.

- ✓ Modificación de la superficie con grupos o polímeros hidrofílicos.

La ultrafiltración se usa ampliamente en el procesamiento de alimentos para separar y concentrar disoluciones de proteínas. También se usa para recuperar sustancias químicas en las industrias textil y papelera, además del tratamiento de residuos y la purificación del agua. En la figura 9 aparece un esquema del proceso de ultrafiltración.

Figura 9: Proceso de ultrafiltración.⁵⁸

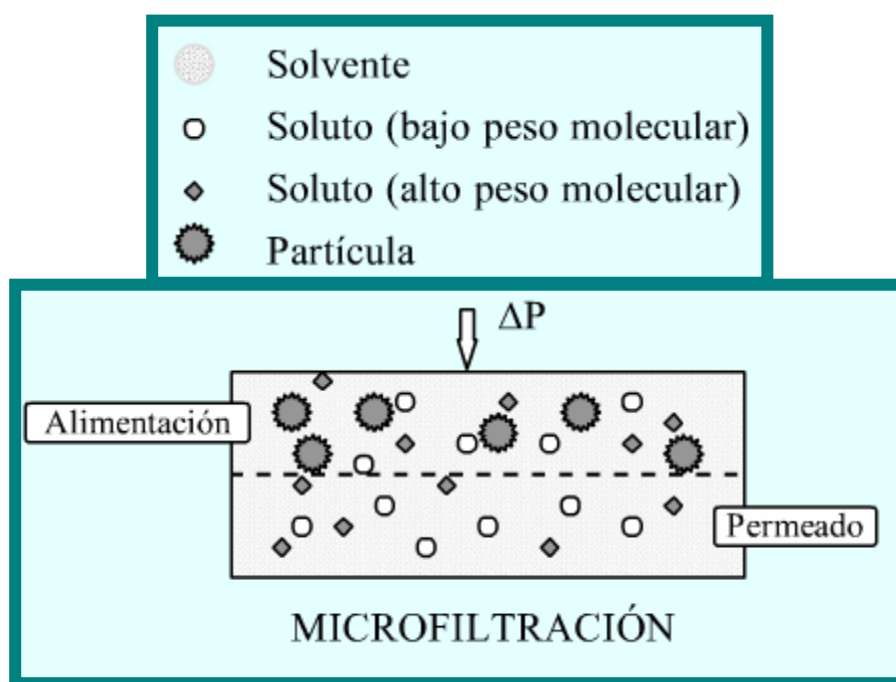


⁵⁸ <http://iq.ua.es/>

B. MICROFILTRACIÓN

En los procesos de microfiltración las diferencias de presión necesarias son mucho más bajas, no llegando a 2 bares. Se utilizan para eliminar materiales en suspensión y para la esterilización de líquidos. En la figura 10 aparece un esquema del proceso de microfiltración.

Figura 10: Proceso de microfiltración.⁵⁹



Tipos de filtración

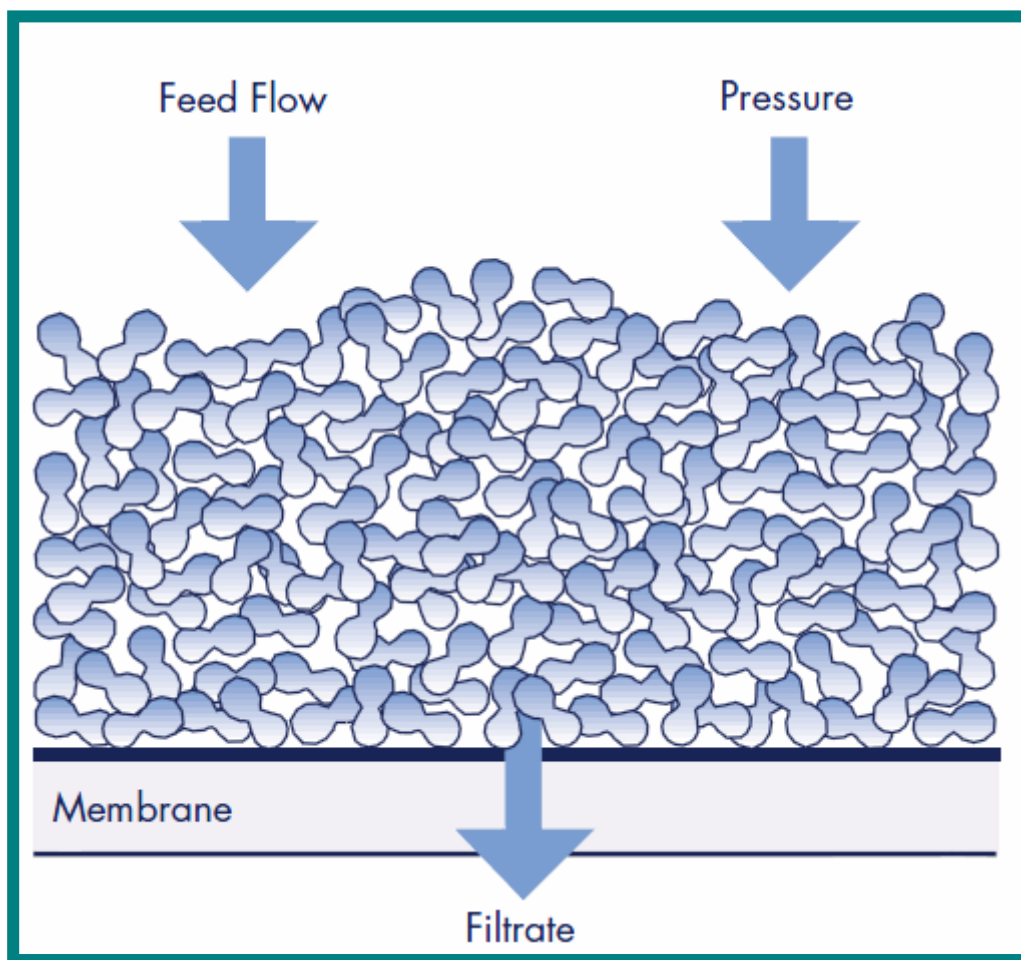
La filtración es un proceso de separación impulsado por presión que se utiliza en membranas para separar algunos componentes en función de su tamaño y carga en una disolución líquida. La filtración puede ser de dos tipos: filtración normal y filtración tangencial.

A. Filtración normal (Dead-end filtration)

El fluido pasa a través de la membrana por convección debido a una presión aplicada. Las partículas que son demasiado grandes para pasar a través de los poros de la membrana, se quedan en la superficie de esta o en el interior de sus poros mientras que las partículas más pequeñas pasan a través de ella. El término normal indica que el fluido fluye en dirección normal a la superficie de la membrana. Este tipo de filtración puede ser utilizada por ejemplo para la separación de proteínas. En la figura 11 aparece un esquema de este tipo de filtración.

⁵⁹ <http://iq.ua.es/>

Figura 11: Filtración normal.⁶⁰

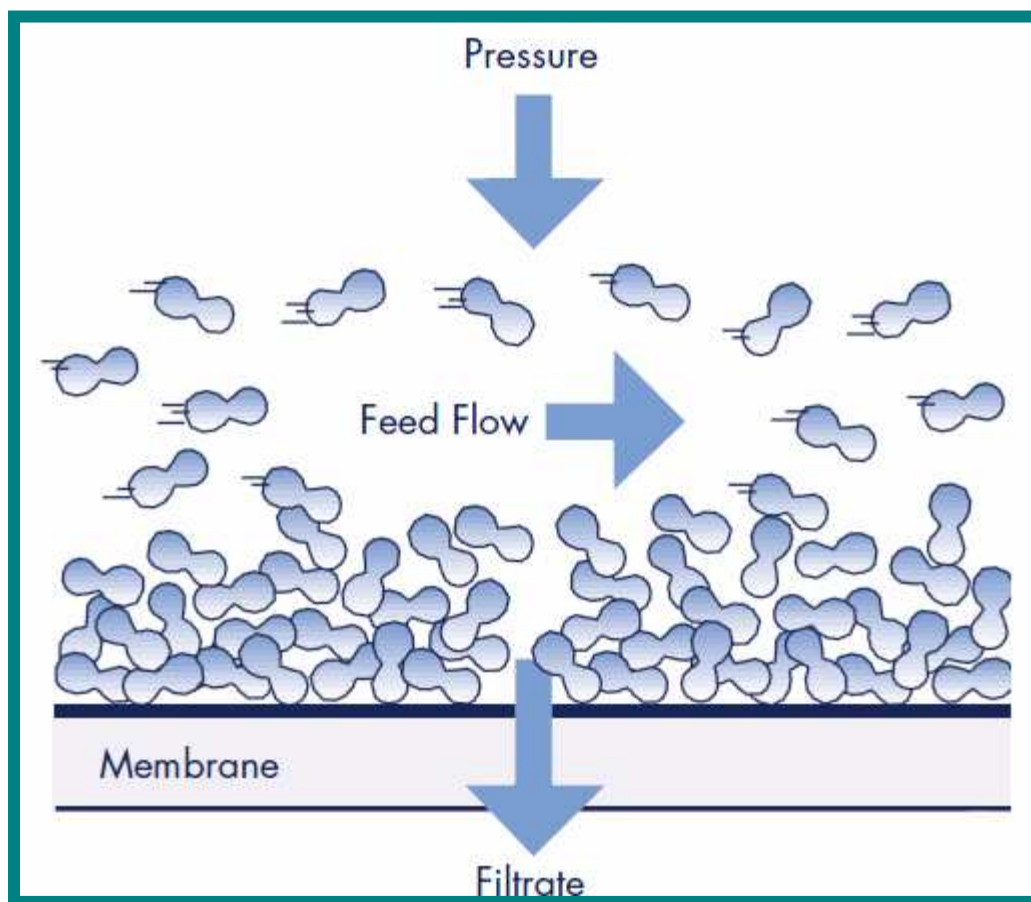


B. Filtración tangencial (Filtración en flujo cruzado)

En este tipo de filtración el líquido es bombeado tangencialmente a lo largo de la superficie de la membrana. Una presión aplicada hace que una parte del fluido pase al otro lado de la membrana. Al igual que en filtración normal las partículas que son demasiado grandes para pasar a través de los poros se quedan retenidas en la membrana, sin embargo en este caso los componentes retenidos no se acumulan en la superficie de la membrana, en vez de esto son arrastrados por el flujo tangencial. Esta característica hace que sea un proceso ideal para separaciones de tamaño más finas. En la figura 12 aparece un esquema de este tipo de filtración.

⁶⁰ www.millipore.com

Figura 12: Filtración tangencial.⁶¹



C. HIPERFILTRACIÓN

En la hiperfiltración se engloban los procesos que trabajan a presiones altas entre 10-100 bares y cuya finalidad es la separación de solutos de bajo peso molecular.

D. ÓSMOSIS INVERSA

Cuando se separan disoluciones miscibles de concentración diferente por una membrana que es permeable al solvente pero casi impermeable al soluto, la difusión del solvente ocurre desde la disolución menos concentrada hacia la más concentrada, donde la actividad del solvente es menor. La difusión del solvente recibe el nombre de ósmosis, y la transferencia osmótica de agua ocurre en células animales y vegetales principalmente.

La transferencia del solvente puede detenerse aumentando la presión de la disolución concentrada hasta que la actividad del solvente sea la misma en ambos lados de la membrana. Si el solvente puro está en un lado de la membrana, la presión requerida para igualar las actividades del solvente es la presión osmótica de la disolución.

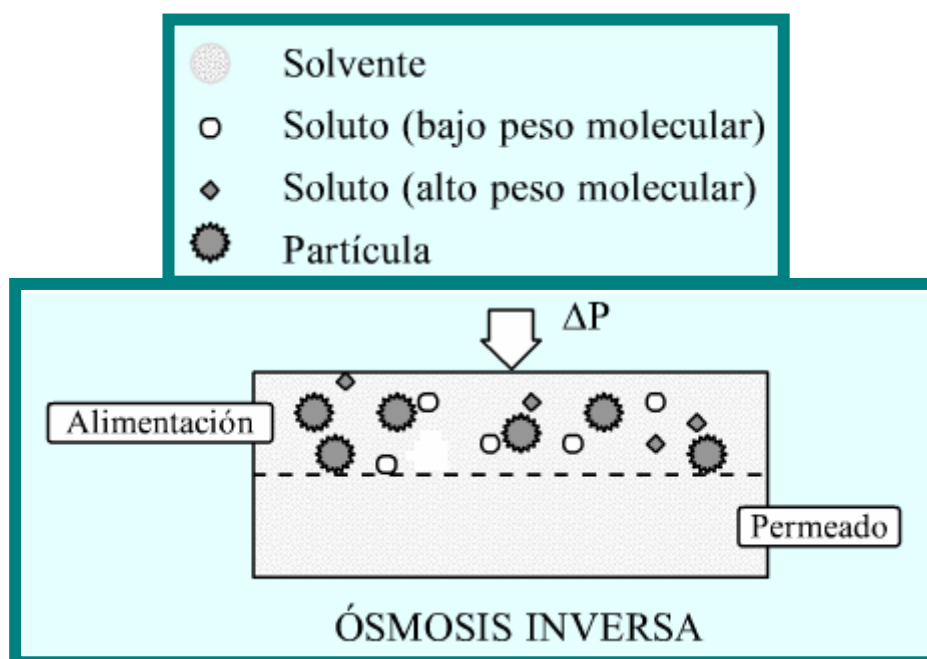
⁶¹ www.millipore.com

Si se aplica una presión más alta que la presión osmótica, el solvente se difundirá desde la disolución más concentrada a través de la membrana dentro de la disolución diluida. Este fenómeno recibe el nombre de ósmosis inversa, debido a que el flujo del solvente es opuesto al flujo osmótico normal.

En la ósmosis inversa, para tamaños moleculares pequeños se utilizan membranas densas, mientras que para tamaños mayores se utilizan membranas porosas. La diferencia de presión debe ser lo suficientemente grande para vencer la presión osmótica de la disolución (10-100 bares). En un proceso puro de ósmosis inversa, se retienen prácticamente todas las sustancias disueltas en la disolución.⁶²

La ósmosis inversa se utiliza sobre todo para obtener agua pura a partir de disoluciones acuosas diluidas, aunque es posible utilizarla para la purificación de solventes orgánicos. En la figura 13 aparece un esquema del proceso de ósmosis inversa.

Figura 13: Proceso de Ósmosis Inversa.⁶³



⁶² Strathmann, H. "Membrane separation processes", J. Memb. Sci (1981).

⁶³ <http://iq.ua.es/>

6. ESTRUCTURA Y OBJETIVO DEL TRABAJO

En este apartado vamos a analizar los principales elementos que fundamentan la estructura y finalidad de este estudio.

0. Revisión de métodos de modificación de membranas

1. Selección de polímeros

2. Selección de comonómeros

3. Síntesis de polímeros y copolímeros

4. Preparación de membranas

5. Diseño sencillo de un sistema de medición de flujo

6. Discusión y conclusiones

0. Revisión de métodos de modificación de membranas

En este proyecto se revisarán los métodos que existen actualmente para la prevención o disminución del *fouling*. Además discutiremos con un mayor interés las diferentes modificaciones químicas de las membranas poliméricas recogidas en la bibliografía durante los últimos años.

1. Selección de polímeros

Se ha escogido para la realización de los ensayos Poliacrilonitrilo y copolímeros basados en Poliacrilonitrilo, además de una membrana comercial de Polisulfona.

2. Selección de comonómeros

Para la copolimerización con el Acrilonitrilo se ha escogido por su carácter hidrofílico los siguientes comonómeros: Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico y Vinilsulfonato Sódico

3. Síntesis de polímeros y copolímeros

Los polímeros y copolímeros que hemos usado en este trabajo han sido sintetizados en el laboratorio mediante polimerización radicalica en agua destilada y como iniciadores se emplearon pares redox.

4. Preparación de membranas

La técnica de inversión de fase fue utilizada en la preparación de las membranas.

5. Diseño sencillo de un sistema de medición de flujo

Para la realización de todos nuestros ensayos hemos utilizado el mismo dispositivo simple para medidas de flujo nominal.

6. Discusión y conclusiones

El objetivo de este proyecto es conocer las propiedades *antifouling* de las membranas de Poliacrilonitrilo y sus copolímeros y compararlas con las membranas que son usadas en la actualidad, además de recopilar información sobre los métodos existentes en la actualidad de modificación de membranas para la reducción del *fouling*. Las membranas de Poliacrilonitrilo se ensucian rápidamente debido a la pobre hidrofiliidad y biocompatibilidad que poseen por lo que prepararemos membranas de Poliacrilonitrilo copolimerizado con diferentes monómeros hidrofílicos tales como: Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico y Vinilsulfonato Sódico.

La resistencia al *fouling* de estas membranas será comparada con la de una membrana comercial de Polisulfona suministrada por la empresa Alfa Laval, más concretamente el modelo GPRSS y también con una membrana fabricada a partir de un copolímero comercial de Aldrich P(AN/APSA) 95-5. Para medir la resistencia *antifouling* se ha ensayado las membranas con agua destilada y con una disolución de Seroalbúmina bovina (1g/L) y agua destilada, a través de un dispositivo simple para medidas de flujo nominal. Se comentarán los resultados obtenidos en nuestros ensayos además de comprobar si se han mejorado o no las propiedades *antifouling* de nuestras membranas.

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIALES

En este apartado hablaremos sobre los monómeros que hemos utilizado para la copolimerización del Poliacrilonitrilo (a partir de ahora lo designaremos por las siglas PAN). Asimismo, abordaremos la membrana de Polisulfona, con la cual hemos trabajado para realizar los ensayos.

1.1 MONÓMEROS UTILIZADOS PARA LA COPOLIMERIZACIÓN DEL PAN

Hemos empleado Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico y Vinilsulfonato Sódico como comonómeros para la copolimerización con Acrilonitrilo, en proporciones menores de 5% (en peso). Las estructuras de cada uno aparecen a continuación:

Figura 14: Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico.

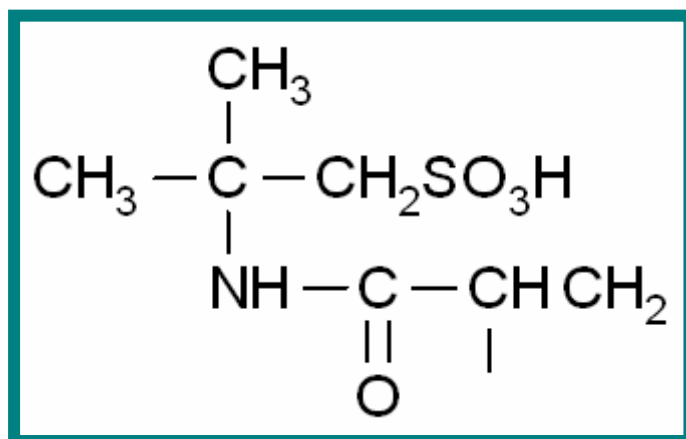
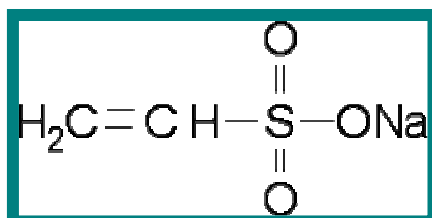


Figura 15: Vinilsulfonato Sódico.



Los monómeros que hemos utilizado en nuestro trabajo han sido suministrados por Aldrich y se utilizan sin ninguna purificación.

COPOLIMERIZACIÓN DE ACRILONITRILO Y DOS COMONÓMEROS ÁCIDOS

Los copolímeros que utilizamos en nuestro trabajo se han preparado mediante polimerización radicalica en agua destilada y como iniciadores se emplearon pares redox. El copolímero precipitado se filtra, se lava repetidas veces con MeOH y se seca a vacío durante 24 horas.

Los polímeros de Poliacrilonitrilo y sus copolímeros resultaron ser de un peso molecular apropiado para la preparación de las membranas. Alrededor de 10^5 - 10^6 g/mol. Estos polímeros no son solubles en THF ni en agua, pero si son solubles en N, N-Dimetilformamida (a partir de ahora será designada por las siglas DMF) y en Dimetilsulfóxido (a partir de ahora lo designaremos por las siglas DMSO)

Tenemos cuatro tipos de copolímeros, dependiendo de la composición inicial en la alimentación, para cada comonomero ácido:

Para Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico (a partir de ahora lo designaremos por las siglas APSA):

99/1	APSA/AN
98/2	APSA/AN
97/3	APSA/AN
95/5	APSA/AN

Para Vinilsulfonato sódico (a partir de ahora lo designaremos por las siglas VSA)

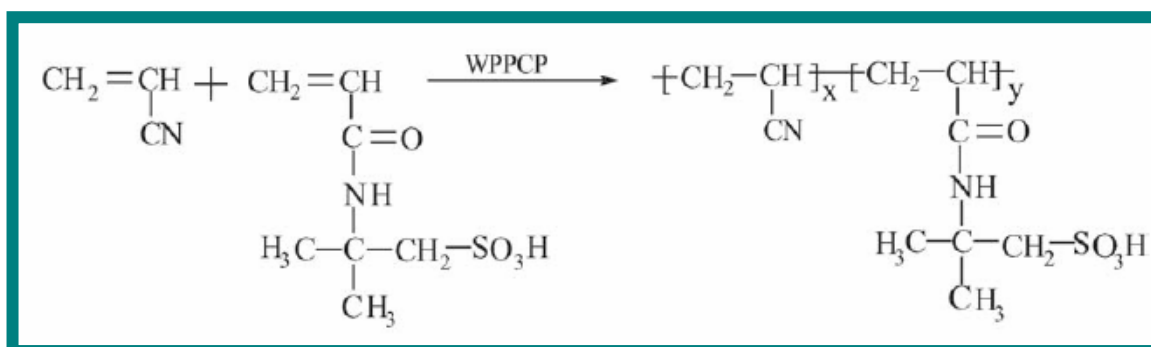
99/1	VSA/AN
98/2	VSA/AN
97/3	VSA/AN
95/5	VSA/AN

La polimerización se llevó a cabo mediante un método eficaz para copolimerizar AN y los ácidos comonomeros, Vinilsulfonato Sódico y Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico. El procedimiento utilizado fue mediante una polimerización radicalica en agua, el polímero según se va formando va precipitando en el medio de reacción.

Una típica copolimerización se llevó a cabo como sigue: Para el AN / VSA 97-3, 50 ml de agua destilada, 7,76 g de AN y 0,24 g de VSA se añadieron a un matraz redondo de dos cuellos equipado con un tubo de entrada de nitrógeno y un sistema de reflujo. 11.286 mg ($4,95 \cdot 10^{-5}$ mol) de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y 6,23 mg ($4,95 \cdot 10^{-5}$ mol) de Na_2SO_3 se añaden a la disolución en agitación, manteniendo la temperatura de reacción a 60°C , con atmósfera de N_2 . El pH se ajustó a 3 utilizando H_2SO_4 . La copolimerización con atmósfera de N_2 continuó durante 3h, y el copolímero blanco se filtra y se lava con agua destilada en exceso con el fin de eliminar el iniciador y los monómeros residuales. El copolímero obtenido fue secado a 80°C durante 2 horas y a 70°C durante dos días. La fracción de comonómero en el polímero final se calculó a través de la espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo.^{64 65}

En la figura 16 aparece un esquema de la copolimerización de Acrilonitrilo con Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico.

Figura 16: P(AN-co-APSA). *



* Las siglas WPPCP significa que la precipitación de la copolimerización se hizo en fase acuosa (water phase precipitation copolymerization).

1.2 MEMBRANA COMERCIAL DE POLISULFONA

En nuestro trabajo utilizamos membranas secas suministradas por la empresa Alfa Laval, más concretamente el modelo GPRSS.

Estas membranas están indicadas para procesos de ultrafiltración y además son resistentes a altas temperaturas y a un amplio rango de pH.

⁶⁴ The preparation and characterization of novel charged polyacrylonitrile/PES-C blend membranes used for ultrafiltration. Meng Wang, Li-Guang Wu, Jian-Xiong Mo, Cong-Jie Gao.

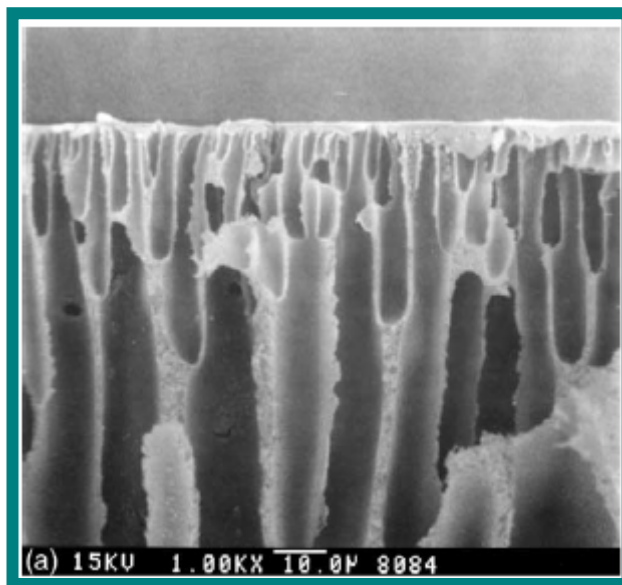
⁶⁵ Copolymerization of acrylonitrile with N-vinyl-2-pyrrolidone to improve the hemocompatibility of polyacrylonitrile. Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu, Zhen-Gang Wang, Jian-Li Wang.

Estas membranas cumplen con la directiva de la Comisión de la Unión Europea 90/128 CEE y con las normas de la FDA.

Estas membranas pueden trabajar en rangos de pH de 1-13, presión 1-60 bares y temperaturas de hasta 80 grados centígrados.

En la figura 17 aparece una fotografía de la sección transversal de una membrana de Polisulfona.

Figura 17: Membrana de Polisulfona⁶⁶



2. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

2.1 MATERIALES

En este punto presentamos una relación detallada de los principales materiales, necesarios para la realización de nuestros experimentos.

A. POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

En nuestro trabajo hemos utilizado cuatro tipos de polímeros sintéticos:

- ✓ PAN (Poliacrilonitrilo)
- ✓ P(AN/APSA) (Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico)
- ✓ P(AN/VSA) (Vinilsulfonato Sódico)
- ✓ Copolímero comercial de Aldrich P(AN/APSA) 95-5 con un peso molecular promedio en peso de $M_w=2 \cdot 10^6$ g/mol

⁶⁶ Ultrafiltration membranes prepared from blends of polyethersulfone and poly (1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers. J.H.Kim,C.K.Kim.

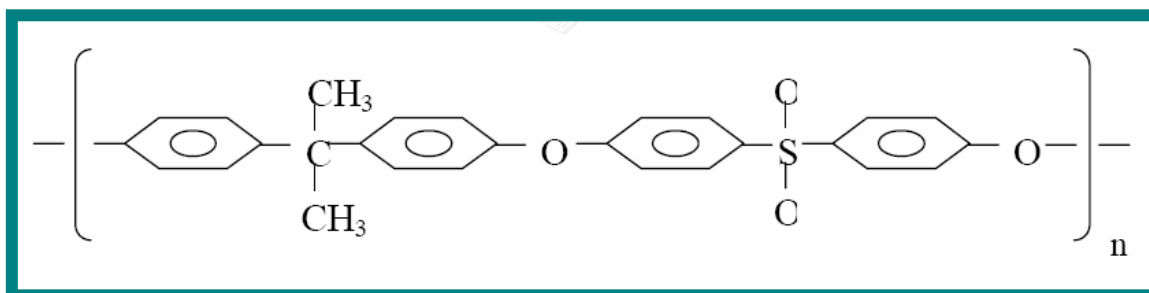
Como ya mencionamos anteriormente todos los monómeros han sido suministrados por Aldrich.

B. MEMBRANA COMERCIAL DE POLISULFONA

Estos materiales se caracterizan por la unidad repetitiva de Sulfona de Difenileno. Las membranas de Polisulfona son resistentes y estables a altas temperaturas. Una membrana de Polisulfona puede utilizarse durante grandes periodos de tiempo a 260 °C, conservando una resistencia a la tracción y a la compresión buenas

En la figura 18 se presenta la estructura de la Polisulfona.

Figura 18: Esquema de la molécula de Polisulfona.⁶⁷



C. AGUA DESTILADA

El agua fue utilizada como disolvente coagulante.

D. DISOLVENTES ORGÁNICOS

N, N-Dimetilformamida y Dimetilsulfóxido

Ambos disolventes se utilizaron para disolver los polímeros y copolímeros de PAN.

E. SEROALBÚMINA BOVINA

La Seroalbúmina Bovina (a partir de ahora será designada por las siglas BSA) es una proteína que se puede utilizar como un diluyente en numerosos usos. Fue utilizada como patrón para medir el *fouling*

La BSA se utiliza debido a su estabilidad, su carencia de efecto en muchas reacciones bioquímicas y su bajo costo puesto que está fácilmente disponible en grandes cantidades, ya que se extrae de la sangre de los bóvidos.

⁶⁷ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez

F. OTROS MATERIALES

Además de los materiales anteriormente mencionados se han utilizado otra gran variedad de materiales existentes en el laboratorio.

A continuación presentamos una lista de ellos:

- ✓ Bomba peristáltica para impulsar el agua en el circuito de flujo
- ✓ Tubos de goma de 1cm de diámetro para el circuito de flujo
- ✓ Bridas metálicas para evitar pérdidas en el circuito de flujo
- ✓ Portafiltros
- ✓ Granatario para pesar el permeado
- ✓ Cuchilla para extender el film del polímero
- ✓ Placas de vidrio para extender sobre ellas el film de polímero
- ✓ Agitadores magnéticos
- ✓ Destilador para la consecución de agua destilada
- ✓ Máquina para conseguir agua pura
- ✓ Viales, pipetas, etc.

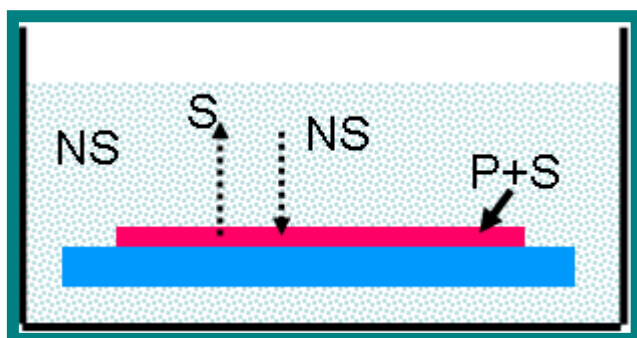
2.2 MÉTODO UTILIZADO: INVERSIÓN DE FASES

Como ya se dijo anteriormente el principio básico para la obtención de las membranas poliméricas es la inversión de fases. Las membranas fueron preparadas a partir de una disolución polimérica (polímero + solvente), la cual fue diseminada formando una fina película sobre la placa de vidrio (17x25 cm), seguido de la coagulación en agua.

Durante la inmersión el no-solvente (agua) es absorbido por la disolución polimérica, dando paso a una separación de fases en toda la longitud de la lámina de disolución/película, formando de esta manera, la estructura y porosidad de la membrana.

En la figura 19 aparece un esquema de cómo ocurre el intercambio de disolventes:

Figura 19: Intercambio de disolventes.



- ✓ Rectángulo rojo: Membrana
- ✓ Rectángulo azul: Vidrio
- ✓ S: Solvente (DMF o DMSO)
- ✓ NS: No solvente (Agua)
- ✓ P: Polímero

MÉTODO PRÁCTICO

En este apartado presentaremos los dos pasos básicos para la preparación de membranas poliméricas asimétricas.

Preparación de la disolución

La formación de la disolución a partir de la cual obtendremos las membranas, será una disolución de un polímero disuelto en Dimetilformamida o Dimetilsulfóxido, con un porcentaje de polímero del 5% (0.5 g de polímero y 9,5 g de disolvente) (se hicieron algunas disoluciones con un porcentaje de polímero del 7%). La disolución se mantendrá agitándose 24 horas a temperatura ambiente y a una velocidad de agitación de 1600 rpm antes de proceder a la formación de la membrana. Al final del proceso se obtiene una disolución de alta viscosidad.

Preparación de la membrana

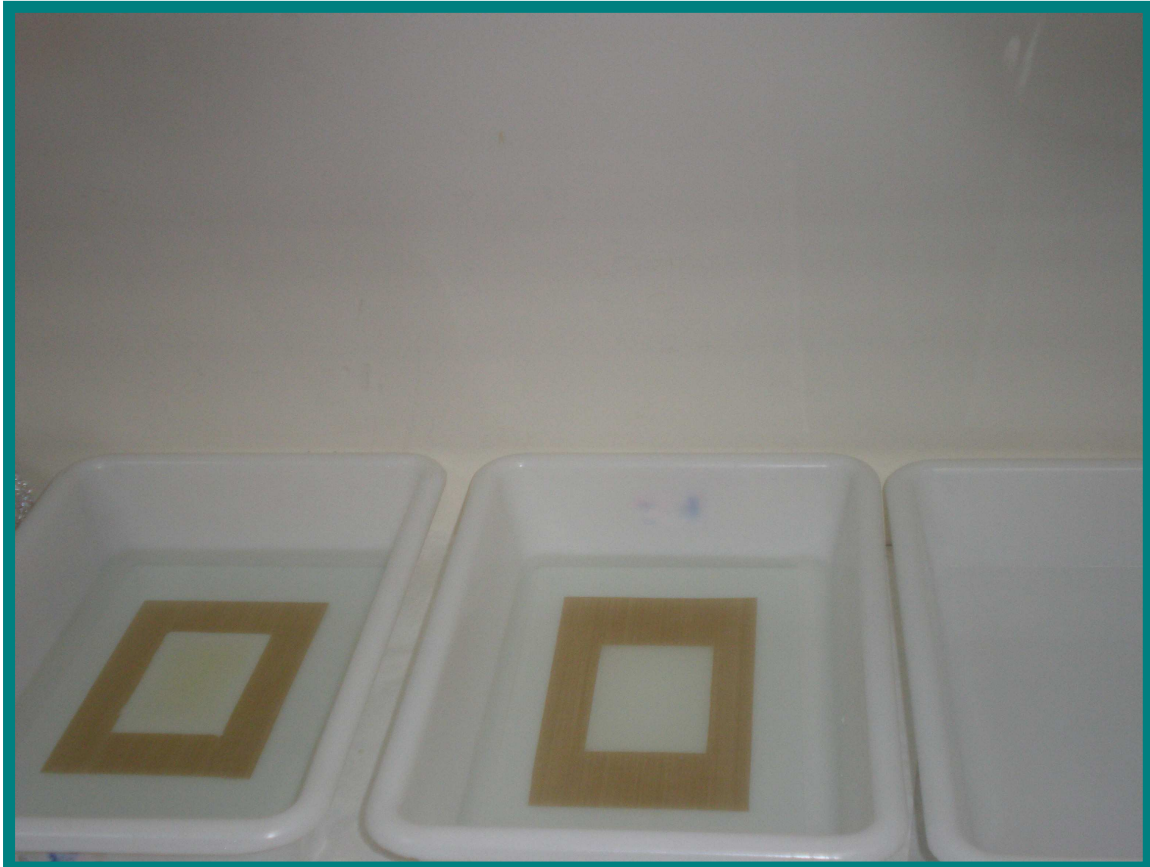
Extendemos la disolución viscosa del polímero y el disolvente obtenida, sobre una superficie de vidrio en la cual hemos practicado una hendidura de 5cm de ancho por 10 cm de largo (realizada con tiras de teflón). Para extender la disolución sobre esta hendidura y conseguir el grosor deseado para la membrana se ha utilizado una cuchilla metálica de 5mm de grosor. En la figura 21 aparece una fotografía de la cuchilla empleada.

Figura 20: Herramienta para la deposición de capas finas de polímero.



A continuación, una vez extendida la disolución viscosa (Polímero más disolvente) sobre la plancha de vidrio, se mantiene dicha disolución viscosa 10 minutos en contacto con el ambiente y después se sumerge la plancha de vidrio con la disolución directamente en agua destilada a fin de producir la inversión de fase. En la figura 22 se muestra el baño de coagulación de la membrana.

FIGURA 21: Baño de coagulación de la membrana.



Después mantenemos la membrana en agua destilada y a temperatura ambiente dos días cambiando el agua cada 24 horas antes de realizar cualquier tipo de ensayo.

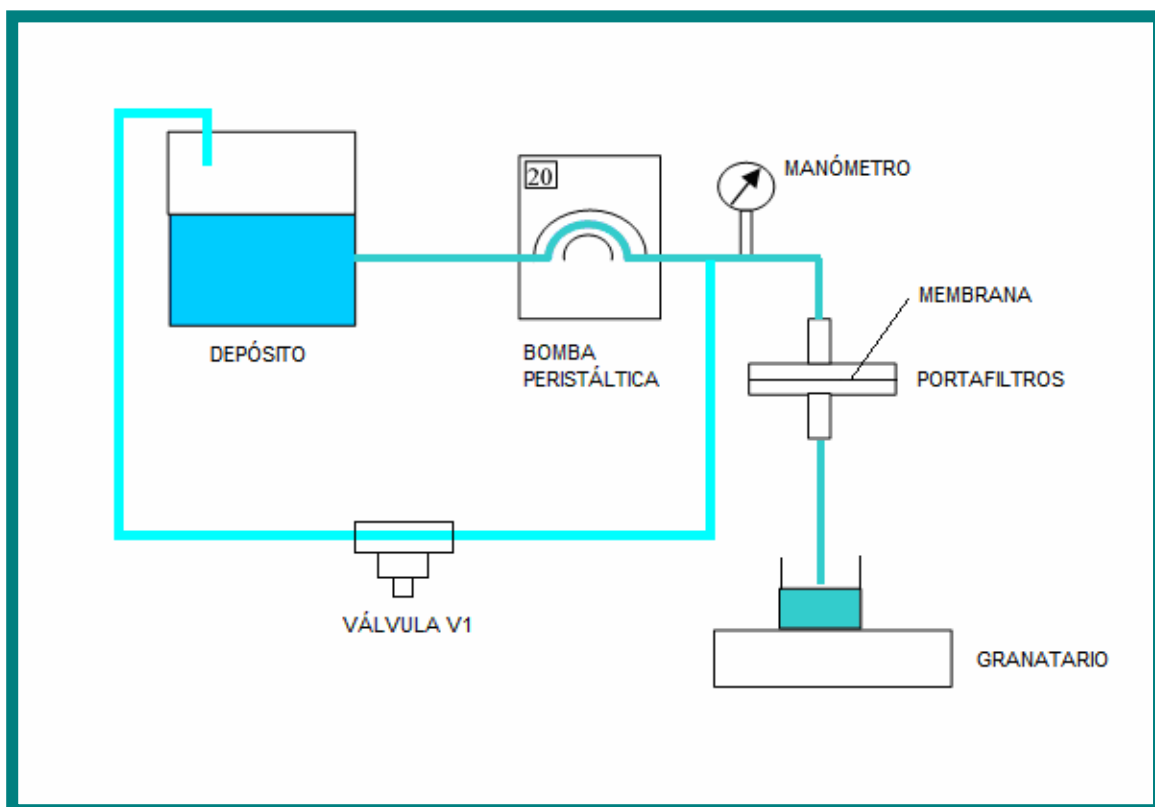
3. MEDIDA DE FLUJO

A continuación presentamos un esquema de nuestro sistema de medida de flujo, el cual nos sirvió para realizar todos nuestros ensayos.

Nuestro sistema de flujo consistirá en un depósito conectado mediante una bomba peristáltica a un portafiltros, en el cual incorporamos una oblea de membrana de 10 mm de diámetro aproximadamente.

El portafiltros que soporta la membrana descarga al ambiente sobre un matraz erlenmeyer, debajo del cual situamos un granatario para pesar el permeado. En la figura 22 aparece un esquema del circuito utilizado.

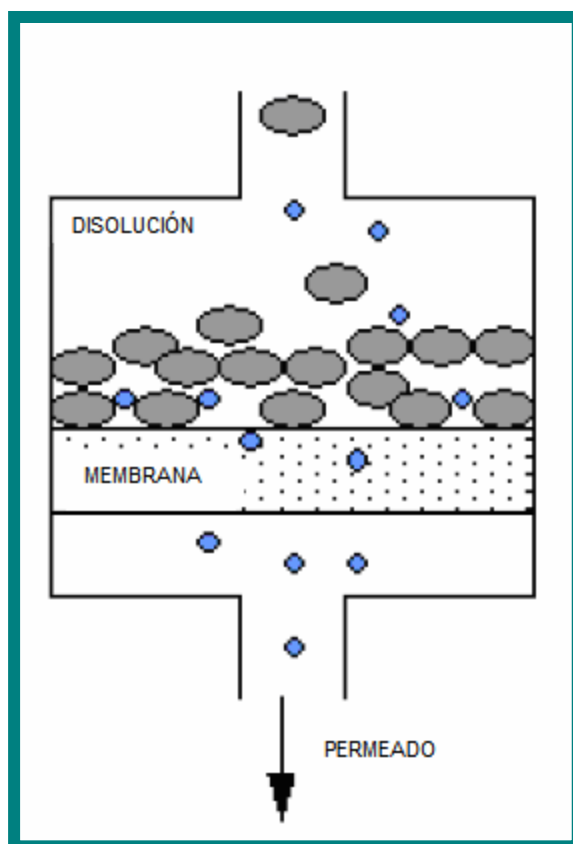
Figura 22: Esquema del circuito de flujo.



Prestemos especial atención a nuestro portafiltros, en el cual colocamos una oblea de membrana, que solo nos permite trabajar con caudales perpendiculares a la membrana. En la figura 23 aparece un dibujo de nuestro portafiltros.

Figura 23: Portafiltros.⁶⁸

FILTRACIÓN NORMAL



En un principio se pensó en poner una recirculación de la disolución acuosa desde la salida de la bomba peristáltica hasta la disolución inicial. El caudal de esta recirculación estaría controlado por la válvula V1, a su vez, variando el caudal de recirculación lograríamos controlar la presión a la salida de la bomba peristáltica, pudiendo operar con presiones que varían entre 0 y 2 bares.

Hemos elegido una presión de 1 bar para realizar todos nuestros ensayos, debido a que es la presión mínima para la cual nuestras membranas comienzan a filtrar. El motivo de la elección de esta presión es evitar en la medida de lo posible el efecto jeringa (aplastamiento de la membrana, y por consiguiente cierre de los poros, debido a la presión) que se produce en nuestras membranas por un exceso de presión.

⁶⁸ www.cma.gva.es

Básicamente realizamos dos clases de medidas de flujo con nuestras membranas. La primera consistirá en realizar medidas de flujo de las membranas con agua destilada, y la segunda consistirá en realizar medidas de flujo con una disolución de agua destilada más Seroalbúmina Bovina de concentración (1g/ L).

3.1 PARÁMETROS PARA MEDIDAS DE FLUJO

DEFINICIONES

- ✓ **Presión transmembrana (TMP):** Es definida como el gradiente de presión de la membrana.

$$\text{TMP [bar]} = [(P_F + P_R)/2] - P_f \text{ (Ecuación 3)}$$

- ✓ **Caída de presión (ΔP):** Es la diferencia de presión a lo largo del canal de alimentación de la membrana desde la entrada hasta la salida.

$$\Delta P [\text{bar}] = P_F - P_R \text{ (Ecuación 4)}$$

- ✓ **Razón de conversión (CR):** Es la fracción de la corriente que pasa por el lado de alimentación a través de la membrana hasta el filtrado.

$$\text{CR [-]} = Q_f/Q_F \text{ (Ecuación 5)}$$

- ✓ **Tamizado aparente (S_{app}):** Es la fracción de una proteína particular que pasa a través de la membrana hasta el flujo filtrado basado en las concentraciones de proteínas mensurables en las corrientes de alimentación y de filtrado. El coeficiente de tamizado se puede calcular para cada proteína de una materia prima.

$$S_{app} [-] = (\text{Concentración en el filtrado, } C_f) / (\text{Concentración en la alimentación, } C_b) \text{ (Ecuación 6)}$$

- ✓ **Tamizado intrínseco (S_i):** Es también la fracción de una proteína particular que pasa a través de la membrana hasta la corriente filtrada. Sin embargo se basa en la concentración de proteínas en la superficie de la membrana. Aunque no puede medirse directamente, da una mejor comprensión de las inherentes características de separación que tiene la membrana.

$$S_i [-] = (\text{Concentración en el filtrado, } C_f) / (\text{Concentración en la pared de la membrana, } C_w) \text{ (Ecuación 7)}$$

- ✓ **Retención (R):** Es la fracción de una proteína particular retenida por la membrana. También se puede calcular como la retención aparente o intrínseca. La retención se conoce también como rechazo.

$$R_{app} [-] = 1 - S_{app} \text{ o } R_i = 1 - S_i \text{ (Ecuación 8)}$$

- ✓ **Flujo filtrado (J_f):** Caudal que pasa a través del área de la membrana (m^2).

$$J_f [L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}] = Q_f / \text{área} \text{ (Ecuación 9)}$$

- ✓ **Flujo de masa (J_m):** Es el flujo de masa de proteínas que atraviesa el área de la membrana (m^2).

$$J_m [g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}] = Q_f \cdot C_f / \text{área} \text{ (Ecuación 10)}$$

- ✓ **Factor de concentración de volumen (VCF o X):** Es la cantidad de corriente que se ha reducido en términos de volumen desde el volumen inicial. Por ejemplo si 20 L de materias primas son procesadas por ultrafiltración, si 18 L son filtrados y 2 se quedan retenidos, podemos decir que tenemos un factor de concentración de volumen de 10.

$$VCF \text{ o } X [-] = \text{Volumen inicial de la alimentación} / \text{Volumen retenido} \text{ (Ecuación 11)}$$

Glosario de términos

- ✓ P_F : Presión de alimentación (bar)
- ✓ P_R : Presión de retención (bar)
- ✓ P_f : Presión de filtrado (bar)
- ✓ Q_f : Caudal de filtrado ($L \cdot h^{-1}$)
- ✓ Q_F : Caudal retenido ($L \cdot h^{-1}$)

3.2 TÉCNICAS BASADAS EN UN DESARROLLO FUNCIONAL: TEST DE RETENCIÓN DE SOLUTOS.

Los métodos basados en la retención de solutos son muy interesantes desde el punto de vista de su aplicación pero los factores que hay que considerar para traducir las verdaderas características geométricas o estructurales en el proceso de retención de solutos son especialmente complejas (fricción, elasticidad, interacción eléctrica y química, hidrofilidad o hidrofobicidad, difusión dentro de la matriz porosa, etc). Se deben considerar como únicos o principales fenómenos los factores de filtrado, evitando considerar la fricción o la elasticidad (determinada mecánica o químicamente) que aparecen en la interacción hidrodinámica de las moléculas de soluto con el material de la membrana. En cualquier caso, esto equivale a considerar un tamaño de poro equivalente incluyendo tales factores. De esta forma, si una disolución polidispersa se filtra a través de una membrana, cuando se analiza el permeado y el retenido en función del peso molecular de las partículas presentes en cada uno de ellos, es posible obtener la distribución de tamaños de poro (equivalente). Por otro lado, la correlación del peso molecular y los tamaños depende de las interacciones tanto de soluto-soluto como soluto-solvente. Estas propiedades coloidales hacen necesario fijar unas condiciones estándar de concentración pero principalmente de tipo disolvente, pH, fuerza iónica, etc.

Además, el proceso de transferencia de masas en la membrana está determinado por varios factores:

- 1) Adsorción y ensuciamiento en la superficie de la membrana durante el proceso.⁶⁹
- 2) Formación de una capa de polarización de la concentración, debido a la acumulación de soluto en la parte de altas presiones de la membrana con una retrodifusión y una posible gelificación.⁷⁰
- 3) También pueden aparecer otros factores limitantes como la presión osmótica.⁷¹

Entre estos factores, los más difíciles de cuantificar, y por tanto de tener en cuenta, son tanto la adsorción como el ensuciamiento.

⁶⁹ Mathiason, E. "The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes" J. Memb. Sci. 16 (1983) 23.

⁷⁰ Gekas, V. Hallström, B. "Mass transfer in membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operation" J. Memb. Sci. 108 (1995) 129.

⁷¹ Prádanos, P. De abajo, J. de la Campa, J. G. Hernández, A. "A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes" J. Memb. Sci. 108 (1995) 129.

⁷² Brites, A. M. de Pinho, M. N. "Mass transfer in ultrafiltration" J. Memb. Sci. 61 (1991) 49.

Con el fin de aproximarse lo más posible a la caracterización estructural real de la membrana, se deben usar las disoluciones con baja interacción que den bajos niveles de ensuciamiento. Sin embargo, además de ser imposible en la práctica evitar absolutamente el ensuciamiento, se debe evaluar su influencia en la estructura porosa.

Esto se puede complementar midiendo el flujo en función del tiempo de caída y la permeabilidad del agua pura, tanto antes como después.⁷³ Se pueden usar modelos apropiados para tener en cuenta las modificaciones producidas en la matriz porosa. No obstante, con el fin de obtener resultados reproducibles se debe trabajar en condiciones estacionarias después del ensuciamiento.

La capa de polarización de la concentración se puede analizar usando varios modelos pero ninguno de ellos da buenos resultados para todas las membranas (ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración o microfiltración) ni bajo todas las condiciones hidrodinámicas en la superficie que retiene. Sin embargo, el llamado modelo de película (film model) da buenos resultados a pesar de su simplicidad para membranas en el rango desde ósmosis inversa a ultrafiltración.⁷⁴ Además de asegurarse de su aplicabilidad, cuando se elige este modelo, se deben tomar algunas precauciones.

- 1) La transferencia de masa a través de la membrana está limitada por la capa de polarización de la concentración más que por la membrana en si misma.
- 2) Se deben usar aparatos de filtración de flujo tangencial.
- 3) El retenido se debe recircular a través de la membrana a alta velocidad.

Como consecuencia de todos estos factores, se debe escoger el soluto teniendo en cuenta:

- 1) Que tenga bajas concentraciones.
- 2) Que sea accesible en un amplio rango de peso molecular sin cambios significativos en las propiedades físico-químicas.

Para estudiar membranas de ultrafiltración y nanofiltración se pueden escoger algunos polímeros lineales como dextranos o polietilenglicoles. Sin embargo su linealidad hace difícil asignar un tamaño claramente definido, cosa que no sucede con macromoléculas globulares, como por ejemplo las proteínas. En el caso de membranas de microfiltración, se pueden usar partículas de alúmina, sílica, látex, etc.

⁷³ Jonsson, G. Prádanos, P. Hernández, A. "Fouling phenomena in microporous membranes. Flux decline Kinetics and structural modifications" J.Memb.Sci. 112 (1996) 171.

⁷⁴ Nakao, S. Nomura, T. Kimura, S. "Characteristics of macromolecular gel layer formed of ultrafiltration tubular membranes" AICh. 25 (1979) 615.

MODELO DE PELÍCULA (FILM MODEL)

Como ya se ha dicho, debido a la acumulación de soluto retenido en la cara activa de la membrana, aparece una capa de polarización de la concentración que se puede estudiar bajo condiciones sencillas y dentro de la formulación del modelo de película.

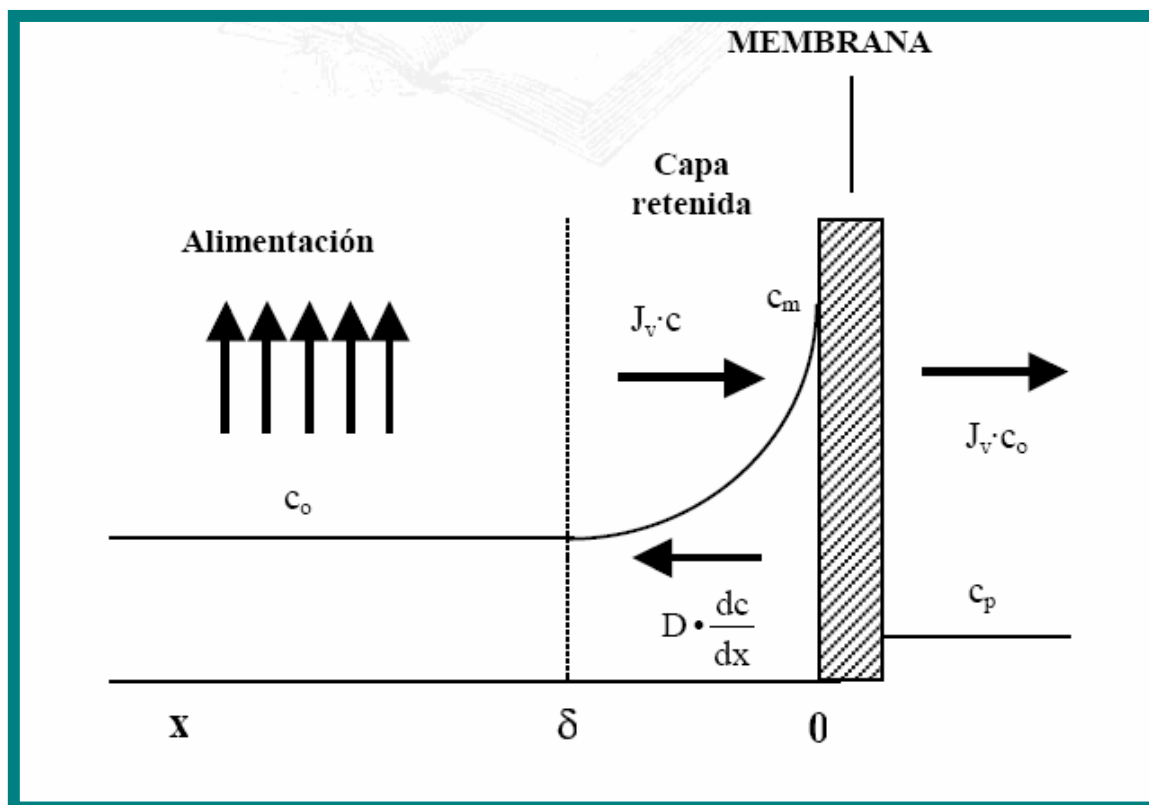
La concentración de permeado o de salida, c_p , se puede dar en términos de la concentración, c_o (concentración de la alimentación), usando el llamado coeficiente de retención aparente (R_o).

$$R_o = 1 - \frac{c_p}{c_o} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Este coeficiente de retención es una función, además de la propia membrana, de la presión, de la velocidad de recirculación y del peso molecular.⁷⁵

Hay una concentración, c_m ($>c_o$), en contacto con la membrana debida a la acumulación resultante del balance de la convección a través de la membrana y de la difusión de retroceso (debido a la concentración-polarización) (ver figura 24).

Figura 24: Representación del perfil de concentración en el modelo de película.⁷⁶



⁷⁵ Nakao, S. Kimura, S. "Analysis of solutes rejection in ultrafiltration", J.Chem.Eng.Jpn. 14(1981) 32.

⁷⁶ Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.

Por tanto, el coeficiente de retención verdadero se puede definir como:

$$R_0 = 1 - \frac{c_p}{c_m} \text{ (Ecuación 13)}$$

el cual relaciona la concentración verdadera en ambas caras de la membrana.

El film model asume una zona donde la concentración decrece desde c_m en la membrana hasta c_0 a una distancia δ dentro de la fase retenida. Esta hipótesis nos lleva a un flujo en volumen por unidad de área expuesta de membrana, J_v , dado por ⁷⁷:

$$J_v = K_m \cdot \ln \frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p} \text{ (Ecuación 14)}$$

donde $K_m = D/\delta$ recibe el nombre de coeficiente de transferencia de masa y D es el coeficiente de difusión.

⁷⁷ Jonsson, G. Boessen, C.E. "Concentration polarization in a reverse osmosis test cell", Desalination, 21 (1977) 1.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE MÉTODOS PARA LA REDUCCIÓN DEL *FOULING*

En este apartado se recoge una revisión bibliográfica de los métodos para la reducción del *fouling*. En este sentido, vamos a analizar algunos de los trabajos que se han venido realizando a lo largo de los años con el fin de desarrollar membranas con propiedades *antifouling*. Dentro de la amplia documentación, abordaremos casos concretos que se han investigado con el objeto de evitar o reducir, en la medida de lo posible, el problema del *fouling*. Entre los casos que han merecido nuestra atención podemos mencionar: Acrilonitrilo copolimerizado con ciertos monómeros hidrofílicos, injertos de macromoléculas en la membrana de Poliacrilonitrilo, mezclas...

En un primer término, comenzaremos este análisis con las copolimerizaciones de Acrilonitrilo.

- ✓ En este primer estudio los investigadores desarrollaron membranas asimétricas fabricadas a partir de Acrilonitrilo copolimerizado con N-Vinilo-2-Pirrolidona (NVP). Los autores de este trabajo descubrieron que la morfología de estas membranas apenas cambiaba. Se estudió las membranas a través de una filtración de Seroalbúmina Bovina y se observó un aumento en el flujo filtrado y una insignificante reducción en la retención de Seroalbúmina Bovina por lo que los investigadores concluyeron que se había producido una mejora en las propiedades *antifouling*, a excepción de aquellas que contenían un bajo contenido de N-Vinilo-2-Pirrolidona. Se observó que las membranas que contenían un alto contenido de NVP (30,9 % en peso) producían una reducción del flujo de 25,9%, mientras que las membranas de Poliacrilonitrilo sin copolimerizar tenían una retención de flujo del 68,8 %. A la vista de los resultados, los autores concluyeron que la mejora en las propiedades *antifouling* se debía a la excelente biocompatibilidad de la NVP en vez de a cambios hidrofílicos ya que por ejemplo el ángulo de contacto de estas membranas está entre 60° y 70°. ⁷⁸
- ✓ En otra investigación se desarrollaron membranas de ultrafiltración de Poli (Acrilonitrilo copolimerizado con Acrilamida). Trabajo en el que los investigadores prepararon membranas a partir de homopolímeros y copolímeros de Acrilonitrilo con Acrilamida.

⁷⁸ Asymmetric Membranes Fabricated from Poly (acrylonitrile-co-N-vinyl-2-pyrrolidone)s with Excellent Biocompatibility. Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu, Xiao-Jun Huang.

Después de los ensayos realizados los autores llegaron a la conclusión de que las membranas que contenían Acrilamida tenían mejores propiedades *antifouling*, ya que estas membranas eran más hidrofílicas. Los autores llegaron a esta certeza debido a la disminución del ángulo de contacto. Las membranas de PAN tenían un ángulo de contacto $\theta=73^\circ$ mientras que las membranas con un concentración de 20% mol y 30% mol de Acrilamida tenían un ángulo de contacto $\theta=68^\circ$ y $\theta=56^\circ$ respectivamente.⁷⁹

- ✓ En otra investigación se incorporó α -Alilo-Glucósido (AG) en Poliacrilonitrilo. Los investigadores descubrieron que el ángulo de contacto de las películas de copolímero disminuyó desde 68° hasta 30° cuando se incrementaba la cantidad de AG (45% en peso). Con esta copolimerización se consiguió que la cantidad de Seroalbúmina Bovina adsorbida disminuyera significativamente. Los autores llegaron a la conclusión de que la hidrofiliidad y la biocompatibilidad de las membranas que tienen como base el Poliacrilonitrilo pueden ser mejoradas por la copolimerización con Hidratos de Carbono de Vinilo.⁸⁰
- ✓ En el siguiente estudio los autores prepararon membranas asimétricas a partir de Poli (Acrilonitrilo copolimerizado con Ácido Maleico) (PANCMA). En esta investigación los cambios morfológicos en la superficie de las membranas y en la sección transversal de las mismas fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido. Los investigadores descubrieron que después de la inmovilización de las biomacromoléculas el ángulo de contacto con el agua y la cantidad de plaquetas y macrófagos adheridos en las membranas habían disminuido significativamente en comparación con las primeras membranas, indicando la mejora de la hidrofiliidad de la superficie. Las membranas de PANCMA con un concentración de Ácido Maleico de 11,45 % mol tenían un ángulo de contacto de $\theta= 37,1^\circ$, mientras que la misma membrana después de la inmovilización de las biomacromoléculas tenían los siguientes ángulos de contacto:

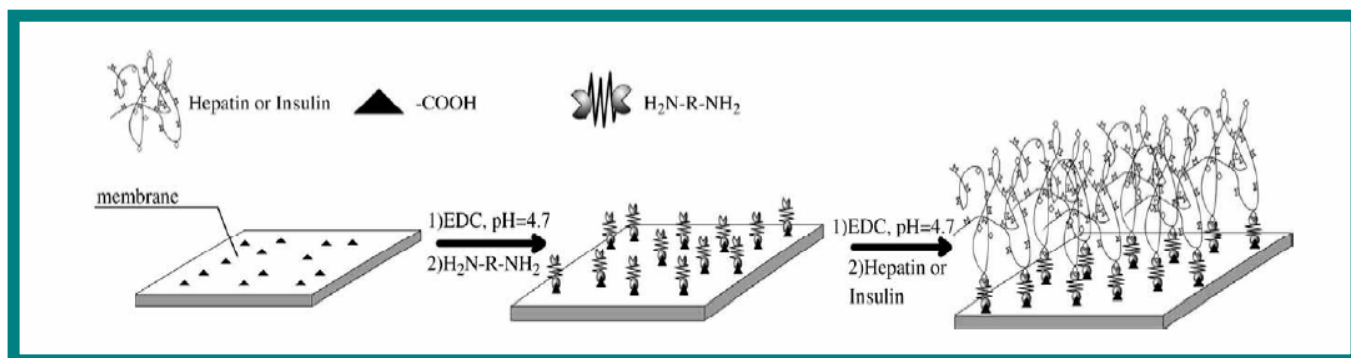
⁷⁹ Fouling reduction in poly (acrylonitrile-co-acrylamide) ultrafiltration membranes. D.A.Musale, S.S. Kulkarni.

⁸⁰ Incorporating α -Allyl Glucoside into Polyacrylonitrile by Water-Phase Precipitation Copolymerization To Reduce Protein Adsorption and Cell Adhesion. Zhi-Kang Xu, Rui-Qiang Kou, Zhen-Mei Liu, Fu-Qiang Nie and You-Yi Xu.

- PANCMA (Heparina), $\theta=24,3^\circ$
- PANCMA (Insulina), $\theta= 27,1^\circ$ ⁸¹

En la figura 25 aparece un diagrama esquemático sobre la inmovilización de las biomacromoléculas en estas membranas.

Figura 25: Diagrama esquemático que muestra la inmovilización de las biomacromoléculas en las membranas de PANCMA. ⁸¹



Por último podemos mencionar algunos monómeros tales como: el Ácido Acrílico, 2-Hidroxietil Metacrilato, Metacrilato Glicidílico y 4-Vinilpiridina, los cuales pueden ser copolimerizados con Acrilonitrilo para mejorar las propiedades de las membranas.

Al margen de los trabajos relativos a las copolimerizaciones, vamos a analizar distintos estudios llevados a cabo sobre injertos.

- ✓ Los autores prepararon membranas para mejorar el rendimiento *antifouling* a través de glicosilación superficial del PAN. En primer término destacamos que la glicosilación superficial del PAN es una de las estrategias más prometedoras para fabricar superficies biomiméticas para membranas. Los autores injertaron Glicomonómero D- Gluconamidoetil Metacrilato (GAMA) en la superficie de la membrana. En esta investigación se usó la espectroscopia de transformada de Fourier en el infrarrojo para ver los cambios químicos en la superficie de las membranas.

⁸¹ Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: Surface modification by the immobilization of biomacromolecules. Ai-Fu Che, Fu-Qiang Nie, Xiao-Dan Huang, Zhi-Kang Xu, Ke yao.

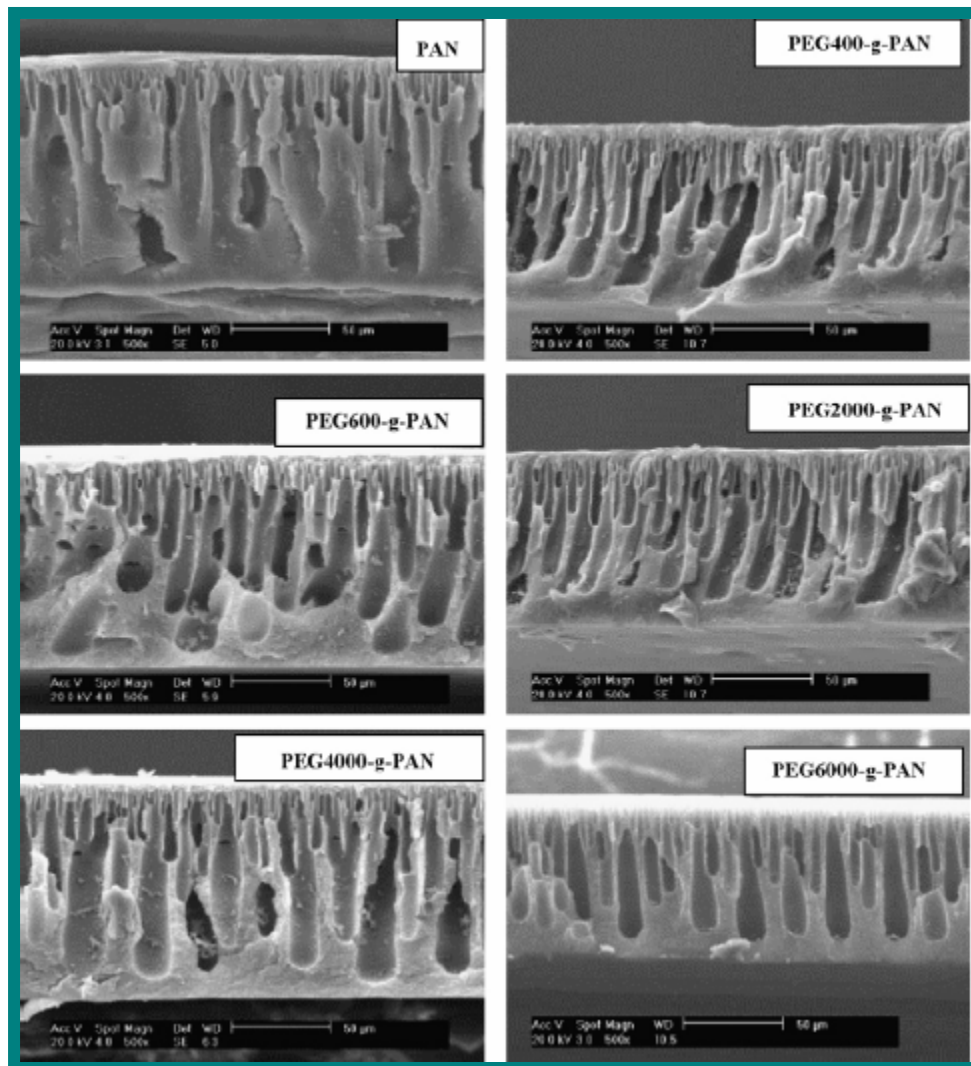
Se filtró Seroalbúmina Bovina y los resultados revelaron que el procedimiento de glicosilación en la superficie mejoraba la hidrofilia de la membrana y la adsorción de Seroalbúmina Bovina disminuía significativamente por lo que podemos decir que la protección contra el ensuciamiento de la membrana se mejoró por medio de esta estrategia. En el caso de la membrana de PAN partíamos de una retención del flujo del 81,7% y un ángulo de contacto $\theta = 49^\circ$; mientras que en el caso de la membrana de PAN con el injerto de GAMA y con una concentración de $350,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ teníamos un factor de retención del 24% y un ángulo de contacto $\theta = 33,8^\circ$.⁸²

- ✓ En la siguiente investigación se injertó poli (etileno glicol) en Poliacrilonitrilo (PEG-g-PAN). Los autores prepararon estas membranas por inversión de fase en un proceso húmedo y usaron la microscopía electrónica de barrido (SEM) para ver la estructura de la membrana, la cual resultó ser asimétrica. Después de los ensayos, los investigadores llegaron a la conclusión de que habían conseguido mejorar las propiedades *antifouling* de las membranas en comparación con las membranas iniciales de Poliacrilonitrilo. Además concluyeron que las membranas de PEG2000-g-PAN y PEG4000-g-PAN tenían las mejores propiedades *antifouling* de todas las membranas que se prepararon en este trabajo debido a su mayor grado de cobertura de PEG en la superficie. Las membranas de Poliacrilonitrilo tenían una recuperación de flujo del 47,3 % y un ángulo de contacto de $\theta = 65,6^\circ$, mientras que con la membrana en la se injertó PEG con una concentración de 20,6 % en peso tenemos una recuperación del flujo del 92,7 % y un ángulo de contacto $\theta = 36,2^\circ$. Debido a las excelentes propiedades que tienen estas membranas, actualmente se utilizan en numerosos procesos de separación y purificación de proteínas. En la figura 26 se muestran unas fotografías de la sección transversal de la membrana de PAN y de las membranas de PEG-g-PAN.⁸³

⁸² Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance. Zheng-Wei Dai, Ling.Shu Wan, Zhi-Kang Xu.

⁸³ Preparation of antifouling ultrafiltration membranes with poly (ethylene glycol)-graft-polyacrylonitrile copolymers. Yan-Lei Su, Wei Cheng, Chao Li, Zhongyi Jiang.

Figura 26: Sección transversal de la membrana de PAN y de las membranas de PEG-g-PAN. ⁸⁴



Un método alternativo a los anteriores, gracias al cual se mejoraron las propiedades *antifouling* de las membranas, es el descrito a continuación:

- ✓ En este trabajo se modificó la superficie de las membranas de Poliacrilonitrilo por agentes oxidantes. Se introducen grupos funcionales de oxígeno tales como grupos de Ácido Carboxílico que ayudan a mejorar la humectación de la superficie de las membranas de Poliacrilonitrilo. Los autores compararon la permeabilidad de las membranas midiendo el flujo de agua que permeaba a través de la superficie de la membrana bajo presiones de 100, 150, 200 Kpa.

- ✓ Después de los ensayos, el flujo de agua de la membrana de ultrafiltración de PAN tratada por este procedimiento se incrementó en un 20% a una presión de 200 Kpa comparada con la membrana de ultrafiltración de PAN que no fue tratada, por lo que los autores llegaron a la conclusión de que habían mejorado las propiedades *antifouling* de las membranas.⁸⁴

Finalmente comentaremos tres últimas investigaciones que se centran básicamente en el aspecto de las mezclas. Estos procedimientos han resultado más sencillos que los precedentes, siendo además su coste más bajo.

- ✓ En esta investigación se prepararon membranas de ultrafiltración a partir de mezclas de Polietersulfona (PES) y copolímeros de Poli (1-Vinilpirrolidona copolimerizada con Estireno) (P(VP-S)). Gracias al copolímero la membrana hidrofóbica de Polietersulfona pasa a ser hidrofílica. Las mezclas miscibles de PES y P (VP-S) demostraron unas mejores propiedades *antifouling* que las de PES. La membrana de PES tenía un ángulo de contacto de $\theta = 95^\circ$ mientras que la membrana de PES más P (VP-S) con un contenido de 96 % en peso de VP en el copolímero tenía un ángulo de contacto de $\theta = 48^\circ$.⁸⁵
- ✓ Las membranas con una permeabilidad alta, combinada con una alta resistencia a la suciedad tienen una gran demanda en el mercado. La estabilidad de la membrana es necesaria en aplicaciones acuosas para la separación de productos biológicos como las proteínas. En esta investigación los autores aplicaron un tratamiento químico a unas membranas de ultrafiltración fabricadas a partir de una mezcla de Polietersulfona y Poliacrilonitrilo para mejorar la resistencia al *fouling*. En este trabajo se prepararon membranas hidrofílicas a partir de la mezcla de Polietersulfona y Poliacrilonitrilo en N, N Dimetilformamida como solvente en diferentes proporciones.

Estas membranas de ultrafiltración se fabricaron sobre tejido de poliéster por medio de una máquina de colada según el método de inversión de fases, pero después de los ensayos los investigadores descubrieron que estas membranas se ensuciaban rápidamente durante la filtración de solutos macromoleculares por lo que para mejorar la resistencia al *fouling*, los autores decidieron modificar la superficie de estas membranas con soluciones alcalinas acuosas de distinta concentración a temperatura ambiente.

⁸⁴ Hydrophilic modification of polyacrylonitrile membranes by oxyfluorination. Jae Won Lim, Jeong-Min Lee, Seok-Min Yun, Byung-Jae Park, Young-Seak Lee.

⁸⁵ Ultrafiltration membranes prepared from blends of polyethersulfone and poly (1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers. J.H. Kim, C.K. Kim.

Para probar su eficiencia, ambas membranas, las que fueron modificadas y las que no, fueron caracterizadas usando una disolución acuosa de solutos inorgánicos tales como (NaCl y Na₂SO₄) y solutos orgánicos tales como poli(etileno glicol) (PEG), Dextrano (DXT) y Poliestireno sulfonatado (PSSA).

Después de los ensayos se consiguió una mayor recuperación de flujo con las membranas modificadas que con aquellos que no habían sido modificadas. Esta mejora de la resistencia al ensuciamiento se debe a la hidrofilia de la superficie de la membrana. Las membranas de PES Y PAN (1 % wt PAN, 19% wt PES y 80% wt DMF) tenían un ángulo de contacto de $\theta=82,25^\circ$, mientras que las membranas de PES Y PAN (1 % wt PAN, 19% wt PES y 80% wt DMF) + una solución alcalina acuosa con concentración 0,7(N) tenían un ángulo de contacto de $\theta=74,21^\circ$.⁸⁶

- ✓ En este trabajo se prepararon membranas de ultrafiltración a partir de mezclas de Polietersulfona y de PAN-co-APSA en diferentes proporciones. La precipitación de la copolimerización del PAN con APSA fue en fase acuosa utilizando K₂S₂O₈–Na₂SO₃ como iniciador y agua como medio de reacción. Los autores observaron que con la adicción del polímero las propiedades y la morfología de la membrana cambiaban notablemente. Con un incremento de PAN-co-APSA se consiguió aumentar la hidrofiliidad de la membrana y en consecuencia mejoraron las propiedades *antifouling* de la membrana. La membrana de PES y PAN-co-APSA con una concentración de 15 g de PES, 0 g de PAN-co-APSA y 85 g de DMF tenía un ángulo de contacto de $\theta=78,7^\circ$ mientras que la misma membrana con 3 g de PAN-co-APSA tenía un ángulo de contacto de $\theta=42,6^\circ$.⁸⁷

⁸⁶ Chemically treated polyethersulfone/polyacrylonitrile blend ultrafiltration membranes for better fouling resistance. A.V.R. Reddy, Harshad R. Patel.

⁸⁷ The preparation and characterization of novel charged polyacrylonitrile/PES-C blend membranes used for ultrafiltration. Meng Wang, Li-Guang Wu, Jian-Xiong Mo, Cong-Jie Gao.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. RESPUESTA DEL EQUIPO

Lo primero que se hizo fue realizar dos ensayos sin membrana.

Figura 27: Ensayo 1.

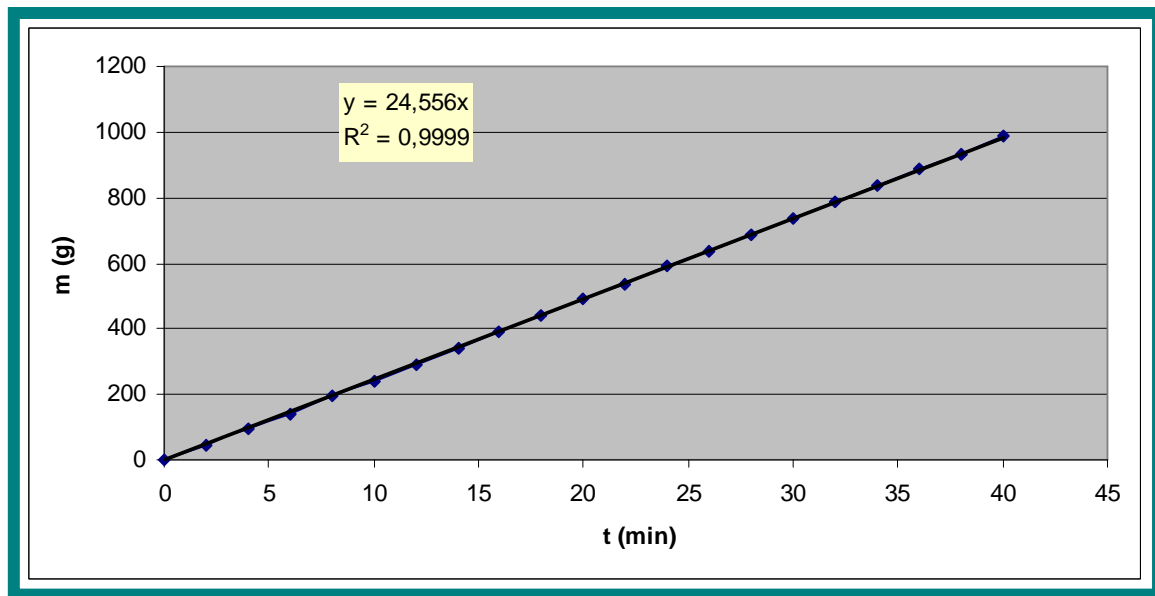
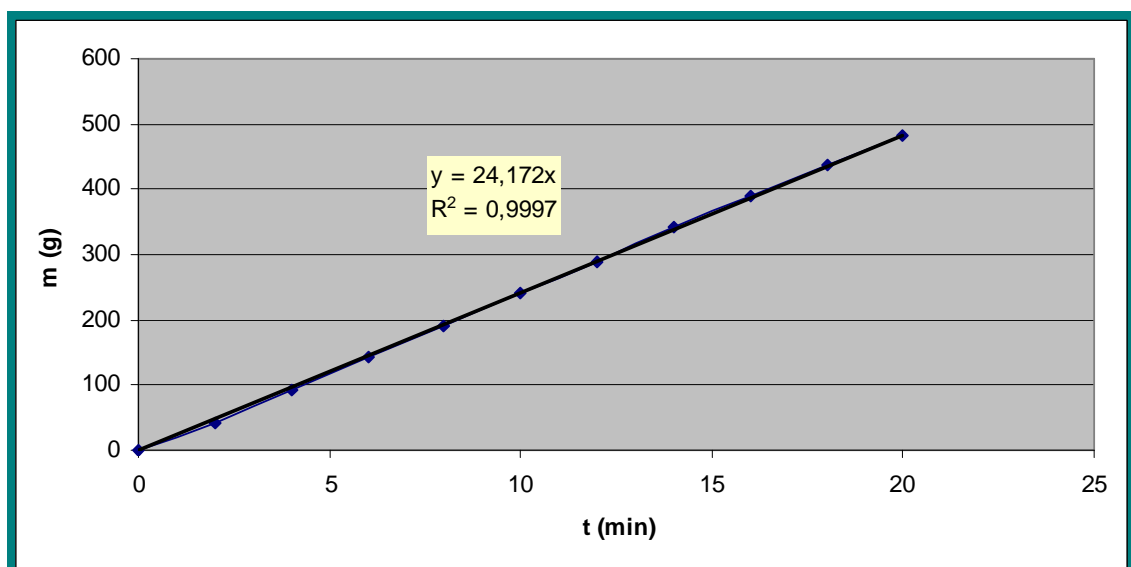


Figura 28: Ensayo 2.

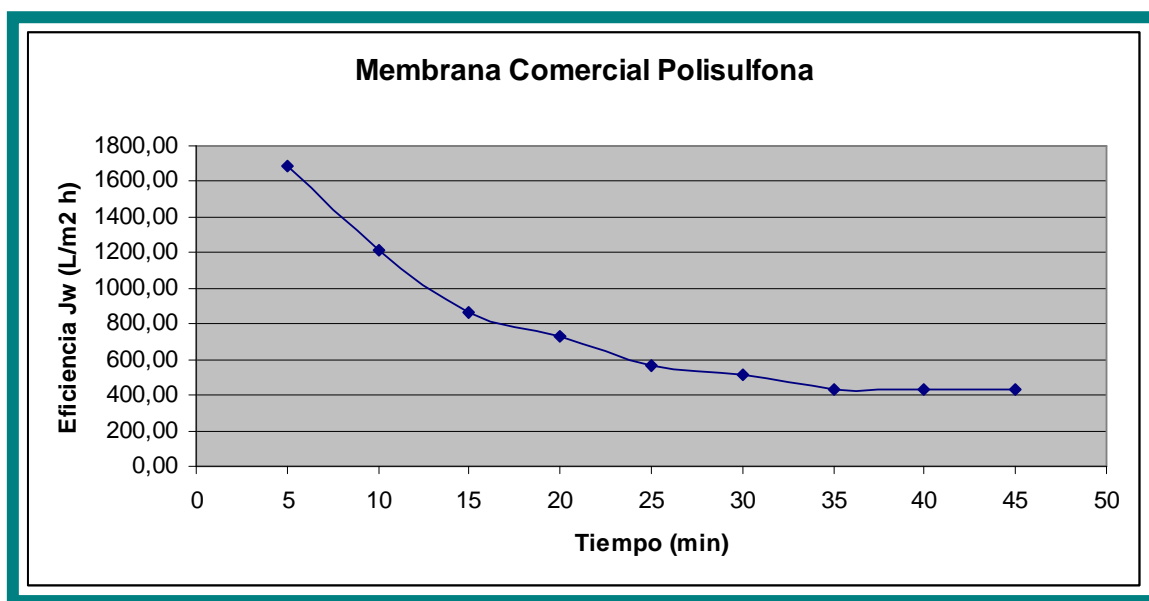


A partir de estos dos ensayos llegamos a la conclusión de que nuestro sistema de medida de flujo funcionaba correctamente ya que como podemos observar en las gráficas la representación de la masa en función del tiempo nos da una línea recta.

2. RESULTADOS DE LAS MEMBRANAS ENSAYADAS CON AGUA

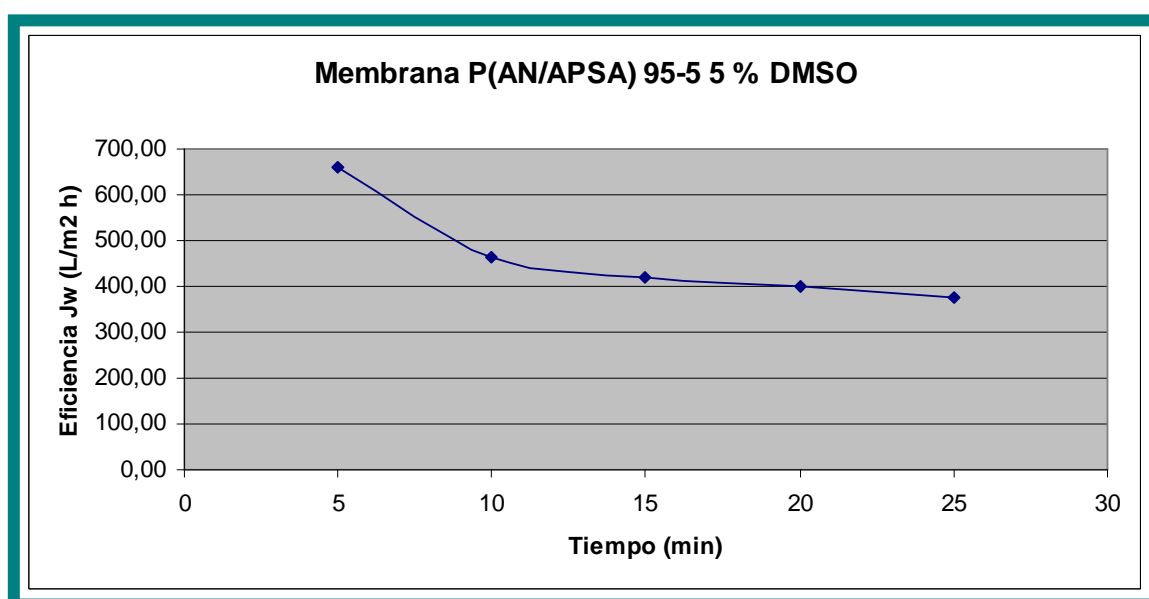
A continuación se presentan los resultados para las membranas preparadas a partir de PAN y sus copolímeros APSA y VSA sintetizados en el laboratorio. Se presentan los resultados obtenidos de las membranas preparadas con ambos disolventes DMF y DMSO. Empezaremos analizando las membranas ensayadas con agua. En la figura 29 se muestra la eficiencia de la membrana comercial de Polisulfona.

Figura 29: Membrana comercial de Polisulfona.



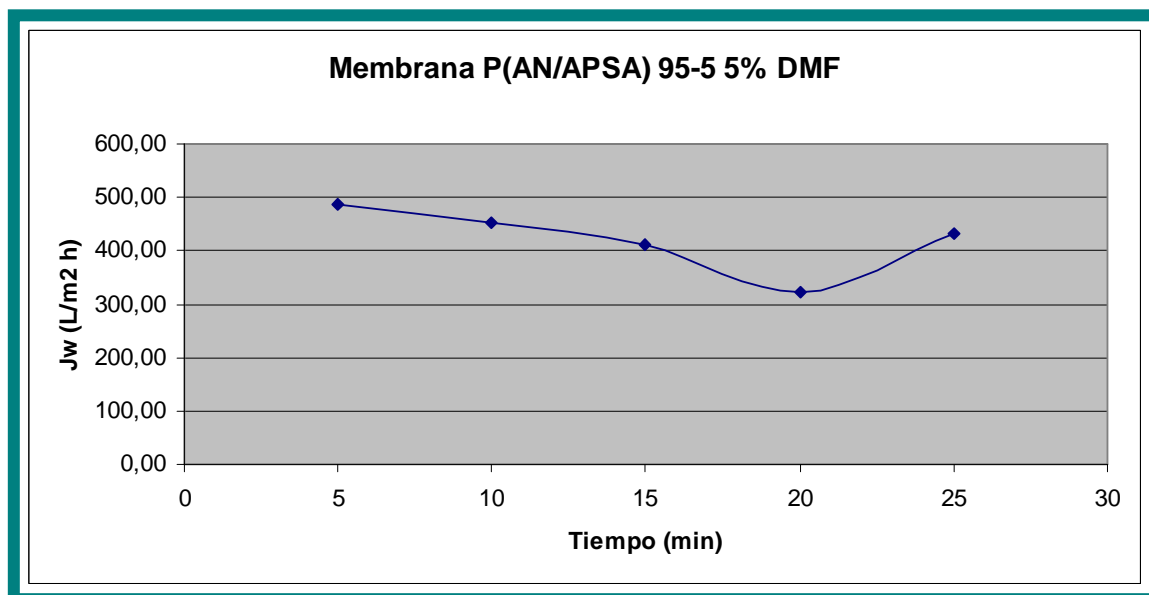
En la figura 30 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMSO como disolvente (copolímero comercial de Aldrich).

Figura 30: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO.



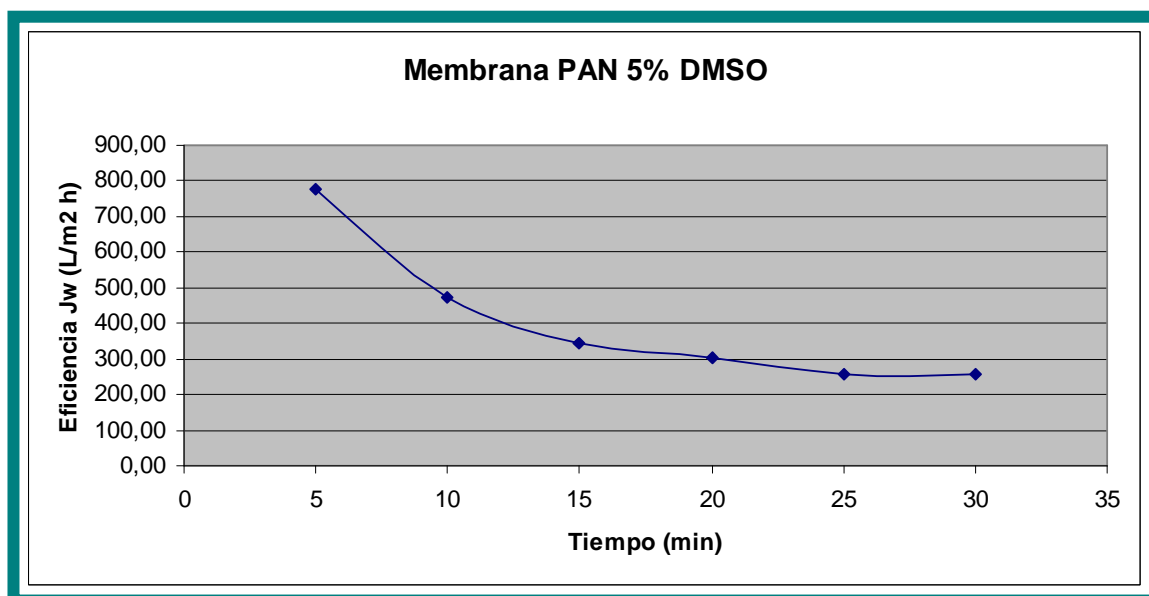
En la figura 31 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMF como disolvente (copolímero comercial de Aldrich).

Figura 31: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF.



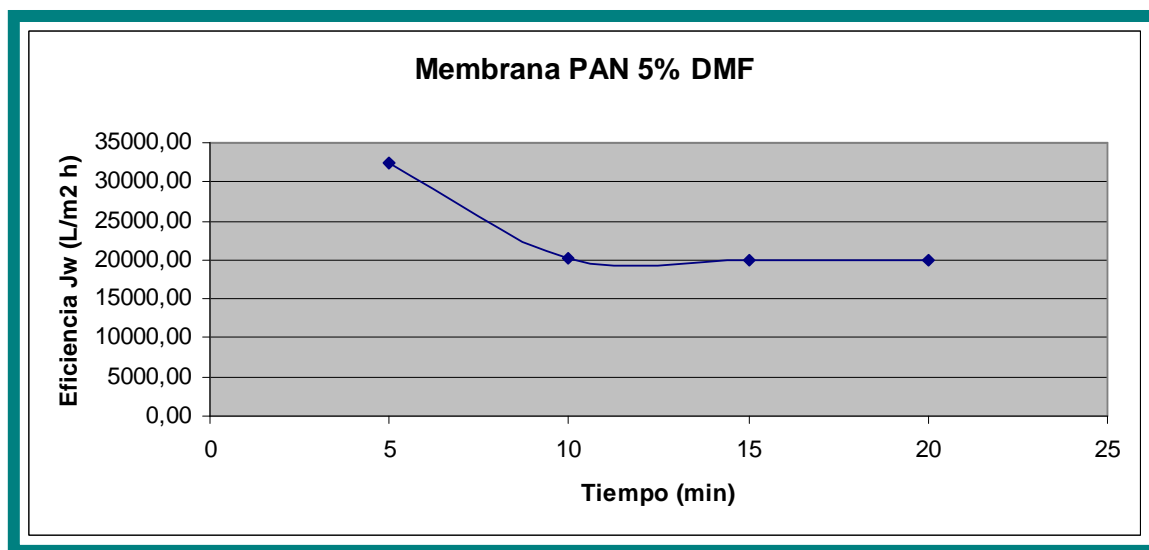
En la figura 32 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 5% y DMSO como disolvente.

Figura 32: Membrana PAN 5% DMSO.



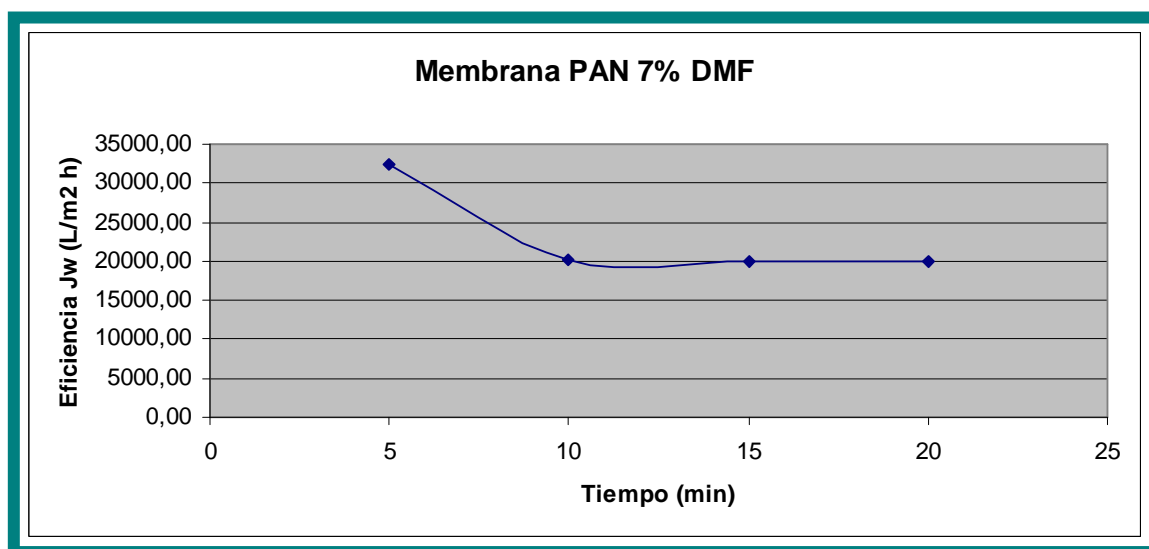
En la figura 33 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 5% y DMF como disolvente.

Figura 33: Membrana PAN 5% DMF.



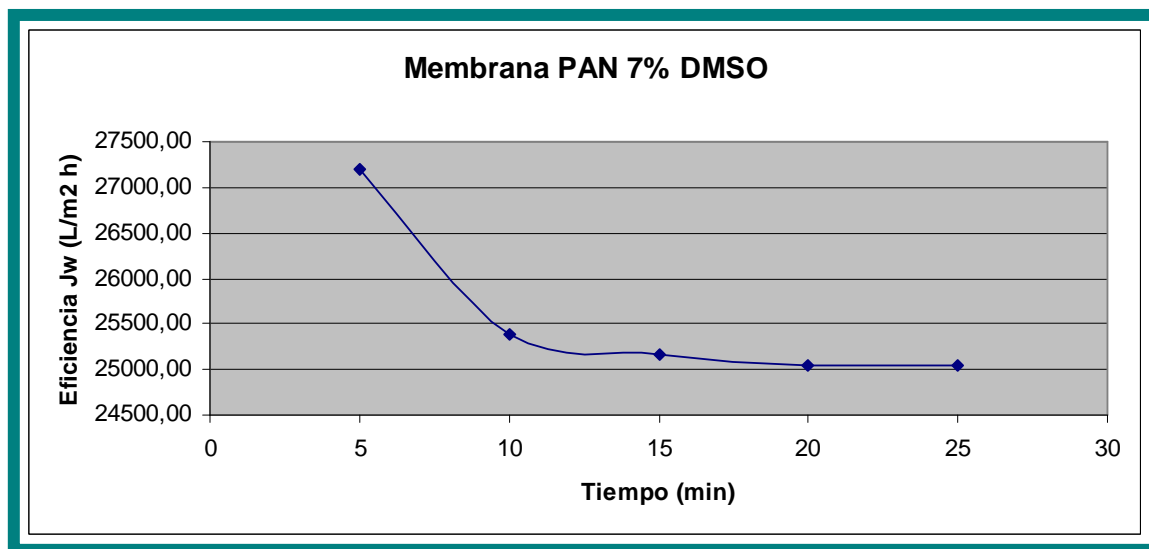
En la figura 34 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 7% y DMF como disolvente.

Figura 34: Membrana PAN 7% DMF.



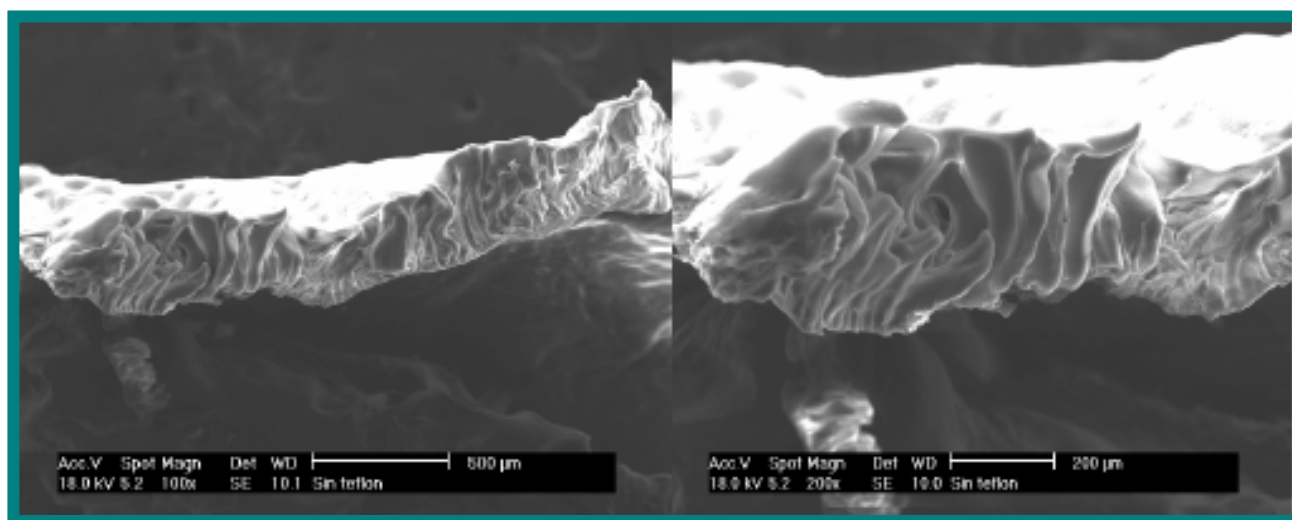
En la figura 35 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 7% y DMSO como disolvente.

Figura 35: Membrana PAN 7% DMSO.



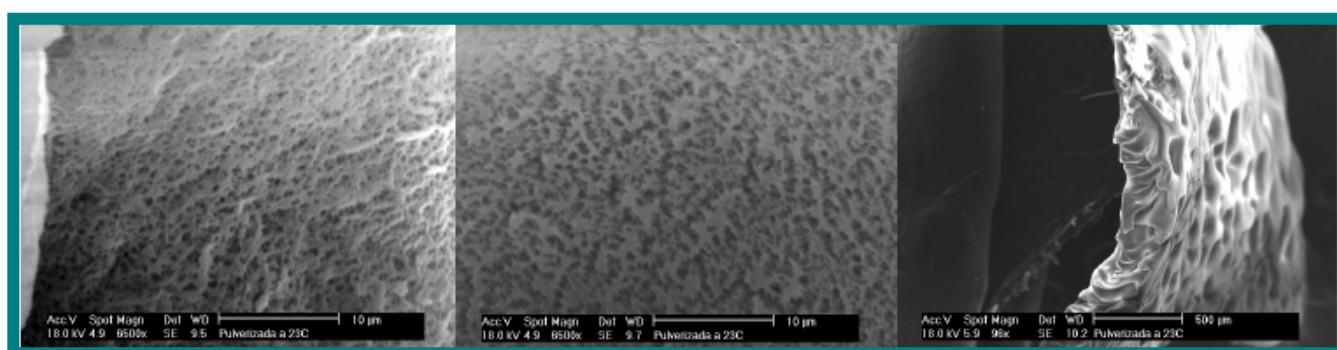
En la figura 36 se muestra un corte transversal de una membrana de PAN donde se puede observar claramente la microestructura característica que presentan las membranas preparadas por inversión de fase. Los poros tienen forma de dedos de un tamaño aproximadamente de 200 μm de longitud y 25 μm de anchura. Por lo general todas las membranas observadas presentan la misma microestructura. No se observó diferencias microestructurales al utilizar DMF o DMSO.

Figura 36: Corte transversal de una membrana de Poliacrilonitrilo.



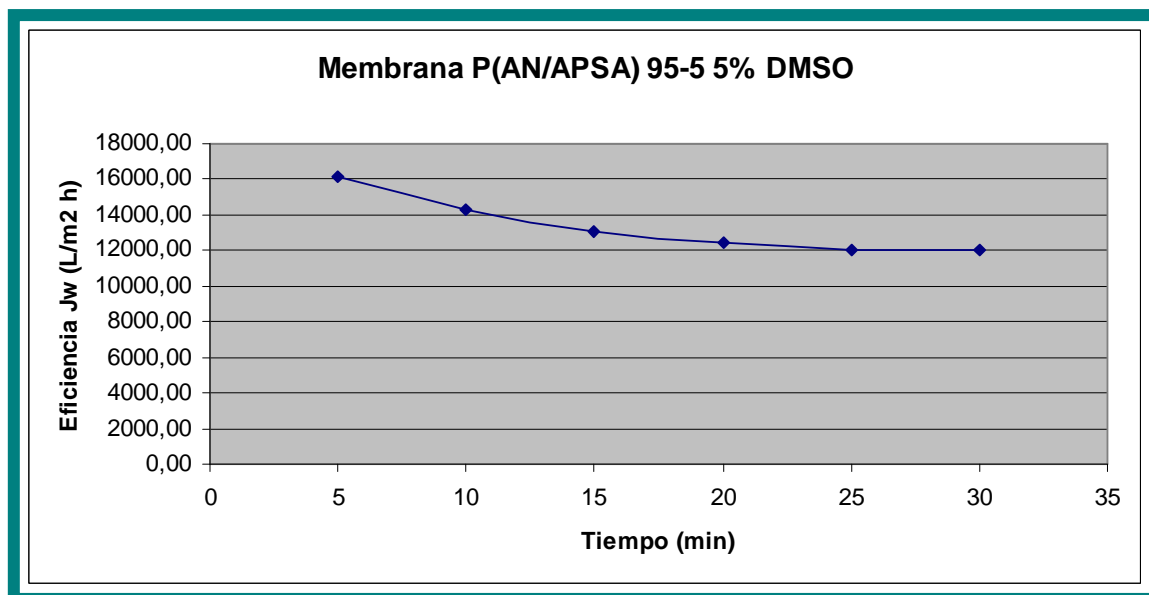
En la figura 37 se puede observar una micrografía de la superficie de la membrana.

Figura 37: Micrografía de la superficie de la membrana de Poliacrilonitrilo.



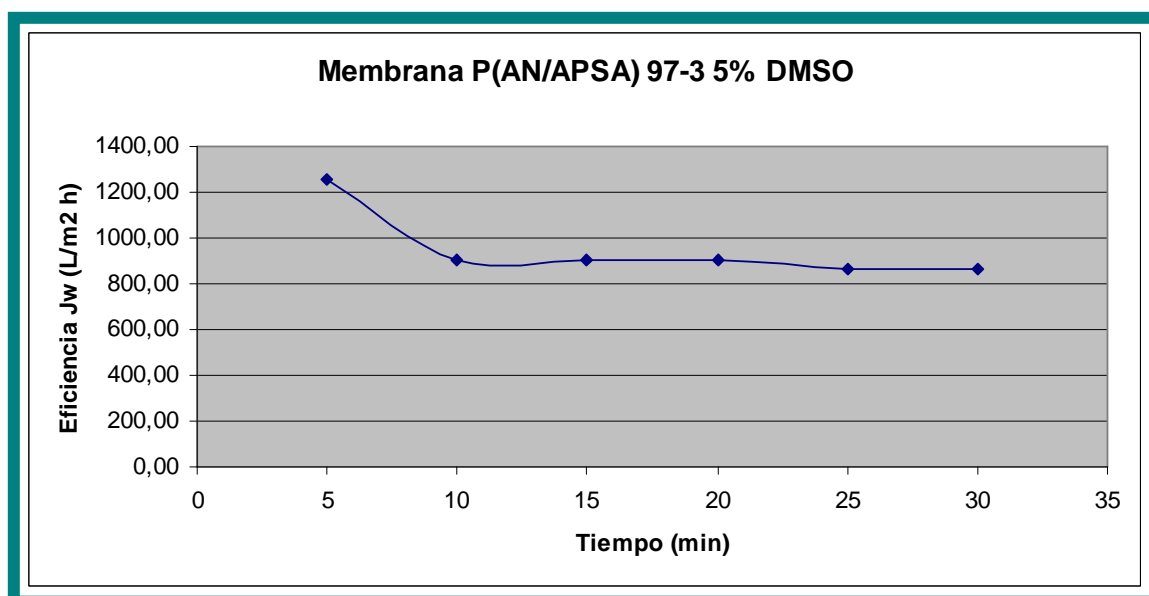
En la figura 38 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMSO como disolvente.

Figura 38: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO.



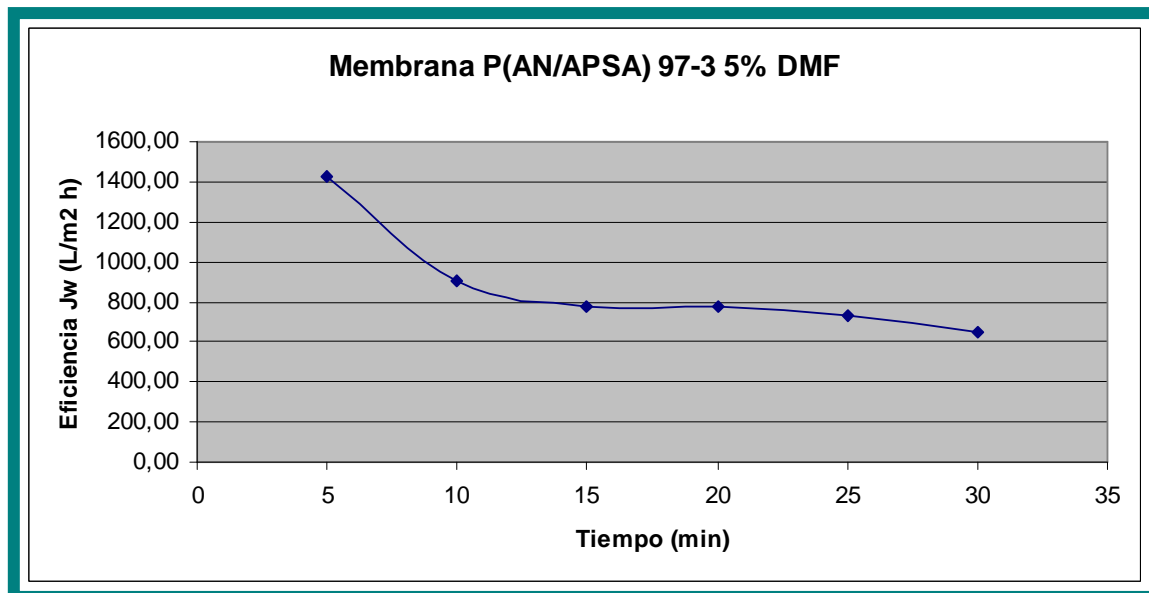
En la figura 39 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 97-3 5% y DMSO como disolvente.

Figura 39: Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMSO.



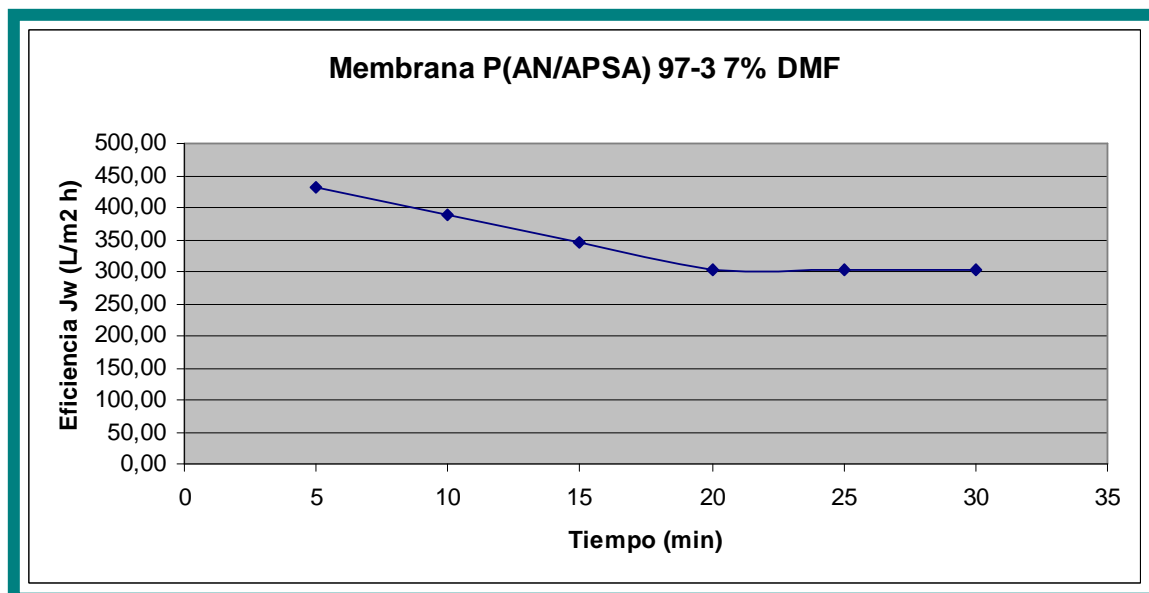
En la figura 40 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 97-3 5% y DMF como disolvente.

Figura 40: Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMF.



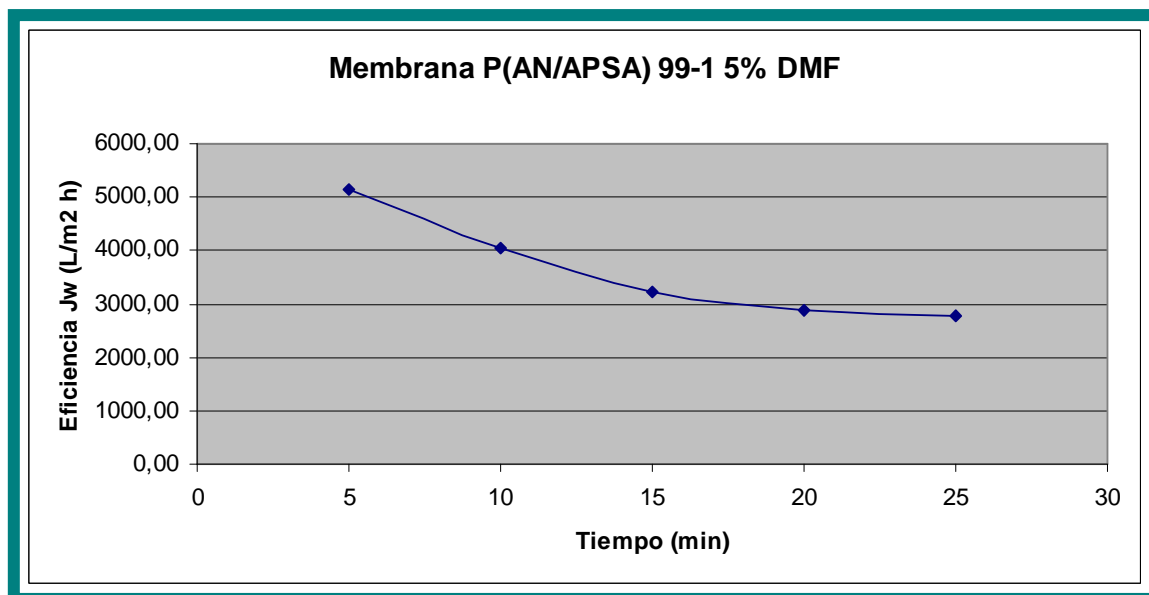
En la figura 41 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 97-3 7% y DMF como disolvente.

Figura 41: Membrana P(AN/APSA) 97-3 7% DMF.



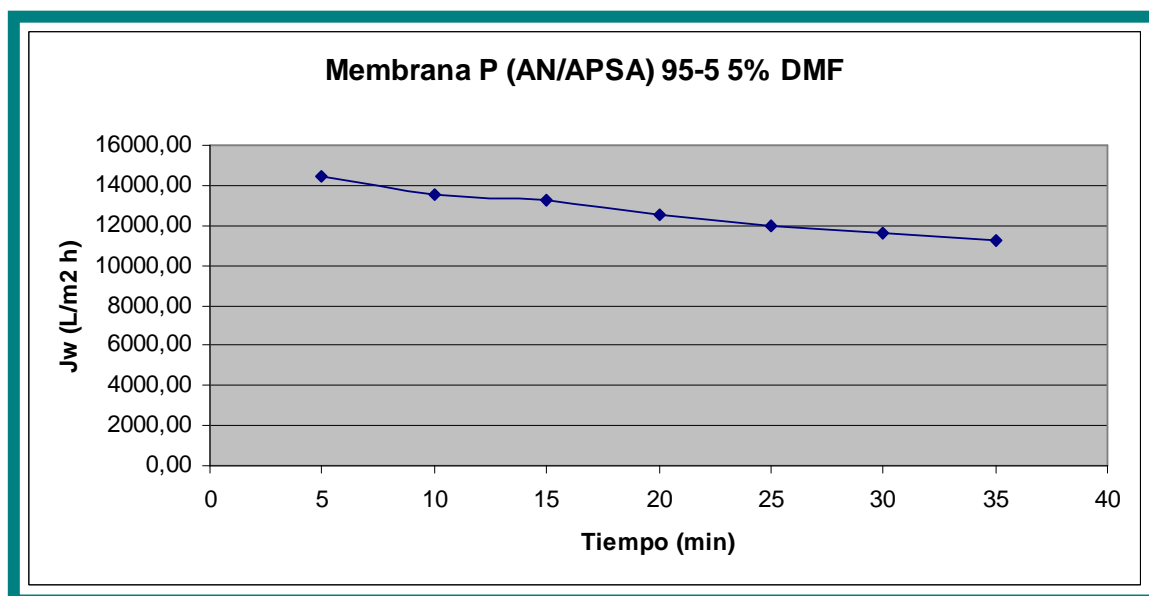
En la figura 42 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir P(AN/APSA) 99-1 5% y con DMF como disolvente.

Figura 42: Membrana P(AN/APSA) 99-1 5% DMF.



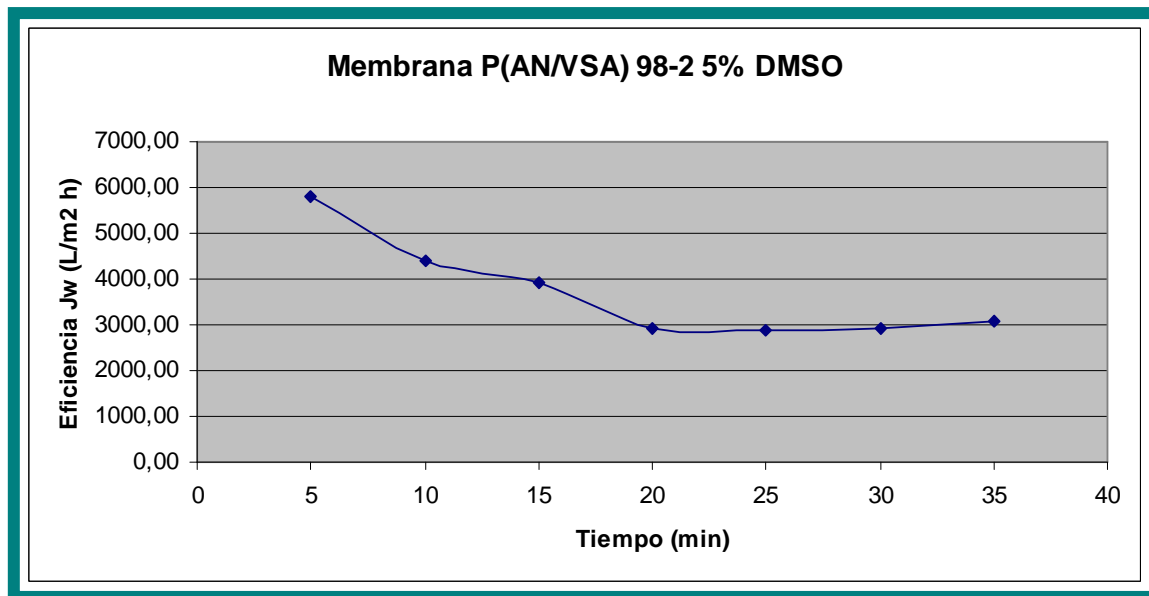
En la figura 43 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y con DMF como disolvente.

Figura 43: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF.



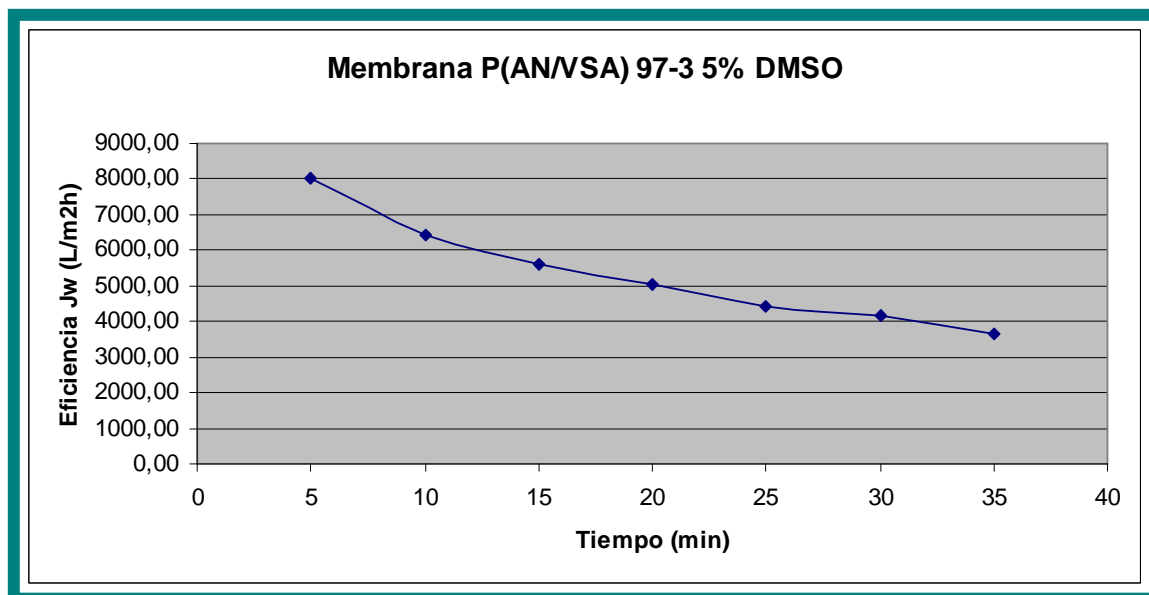
En la figura 44 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 98-2 5% y con DMSO como disolvente.

Figura 44: Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMSO.



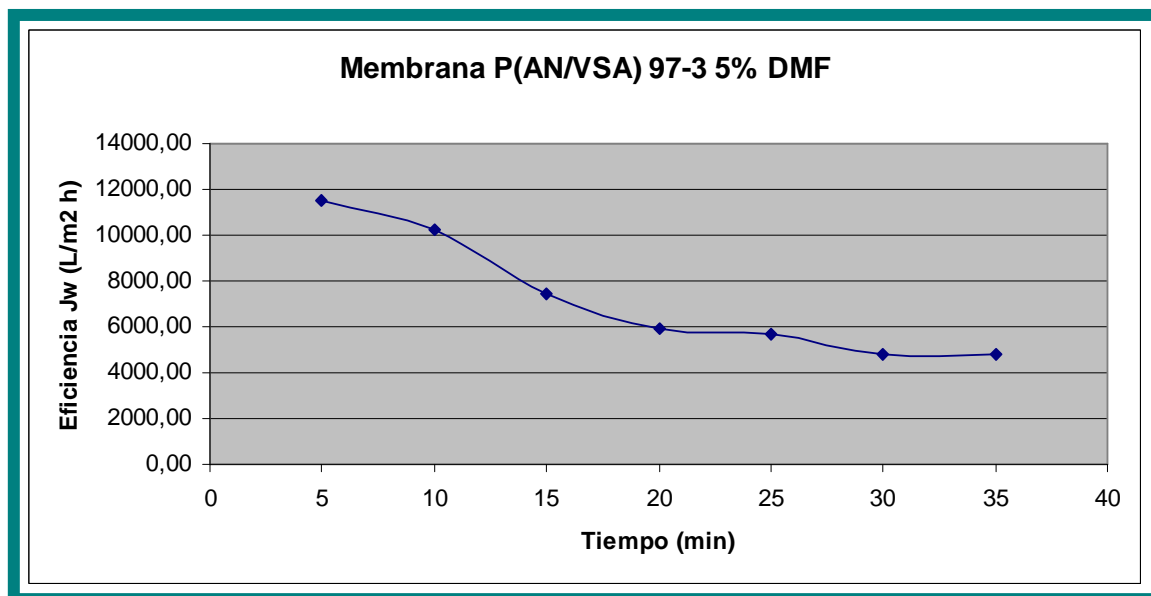
En la figura 45 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 97-3 5% y con DMSO como disolvente.

Figura 45: Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMSO.



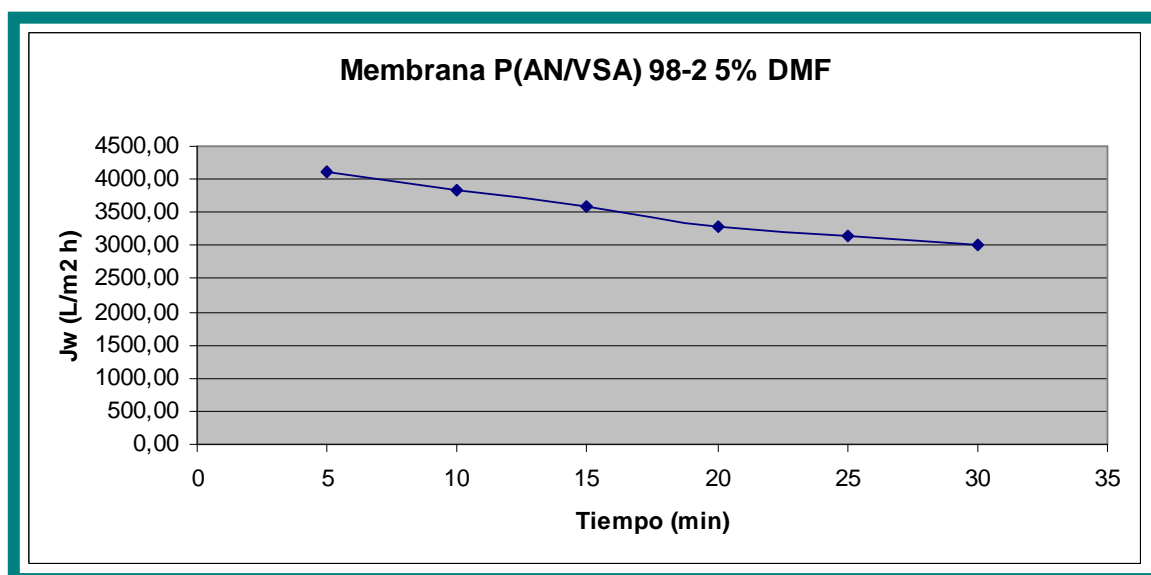
En la figura 46 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 97-3 5% y con DMF como disolvente.

Figura 46: Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMF.



En la figura 47 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 98-2 5% y con DMF como disolvente.

Figura 47: Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMF.



Las gráficas anteriores nos proporcionan información sobre los ensayos de las membranas realizados con agua. En estos gráficos podemos observar como evoluciona la eficiencia de la membrana en función del tiempo. El comportamiento normal de una membrana viene determinado por la disminución de la eficiencia en función del tiempo hasta que alcance un valor constante, en el cual la membrana deja de ser eficaz. Con estos resultados podemos obtener aquella membrana con mayor vida útil, ya que la membrana deja de ser eficaz no por la suciedad sino por el cierre de los poros. Pero hay ciertas gráficas que arrojan un comportamiento extraño de la membrana. Creemos que esto es debido a que la membrana no tenía una estructura homogénea, es decir, no tenía el mismo tamaño de poro ni el mismo espesor a lo largo de la membrana. Por otra parte, la membrana se podría haber desplazado en el portafiltros.

En la tabla número nueve aparece un parámetro significativo en relación al ensayo de las membranas realizado. Este parámetro es denominado “eficiencia crítica” (Q_{crit}) con su correspondiente tiempo crítico (t_{crit}). A partir de este punto se cierran los poros.

Tabla 9: Membranas ensayadas con agua.

MEMBRANA	Q_{crit} (AGUA) (L/m² h)	t_{crit} (AGUA) (min)
Membrana comercial Polisulfona	419,75	20,92
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO (copolímero comercial de Aldrich)	440,71	10,651
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF (copolímero comercial de Aldrich)	320	20
Membrana PAN 5% DMSO	260,71	24
Membrana PAN 5% DMF	27199,03	8,3
Membrana PAN 7% DMF	32509,32	9,6
Membrana PAN 7% DMSO	25271,8	10,2
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO	12170,8	16,8
Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMSO	906,8	10,2
Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMF	780,7	10,8
Membrana P(AN/APSA) 97-3 7% DMF	303,02	19,92
Membrana P(AN/APSA) 99-1 5% DMF	3047,42	15

Tabla 9 (continuación): Membranas ensayadas con agua.

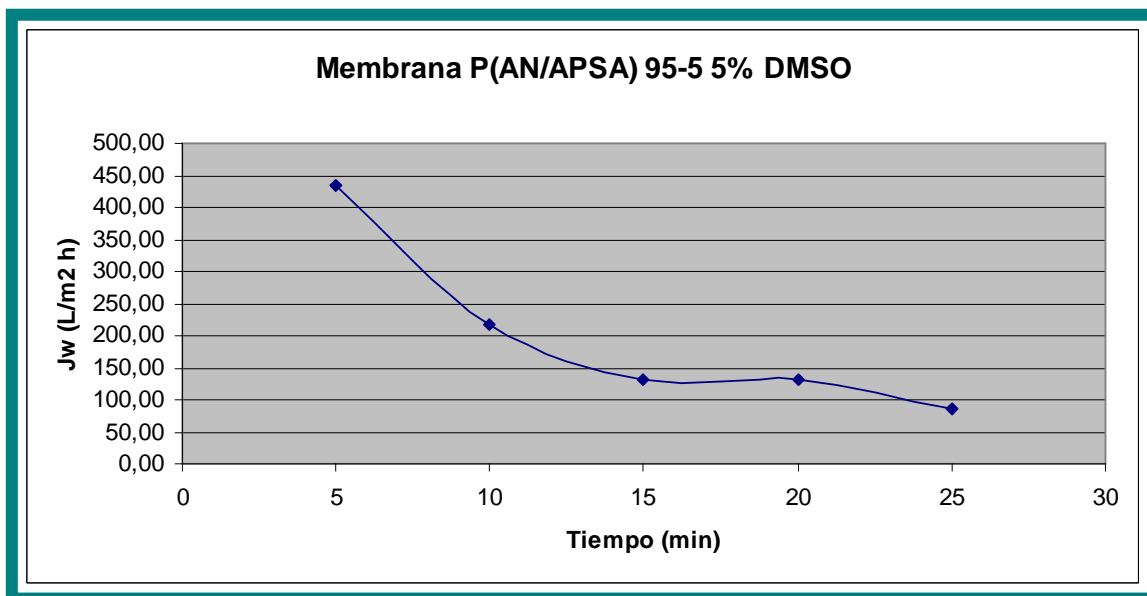
MEMBRANA	Q_{crit} (AGUA) (L/m² h)	t_{crit} (AGUA) (min)
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF	11800	35
Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMSO	2899,9	18
Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMSO	4297,5	25,8
Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMF	945,3	28,8
Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMF	3276,36	19,8

A la vista de los resultados expuestos en la tabla 9 podemos decir que la siguiente membrana: membrana P (AN /APSA) 95-5 5% DMF, es la membrana con mayor vida útil de todas las que preparamos debido a que los poros tardan más tiempo en cerrarse.

3. RESULTADOS DE LAS MEMBRANAS ENSAYADAS CON SEROALBÚMINA BOVINA

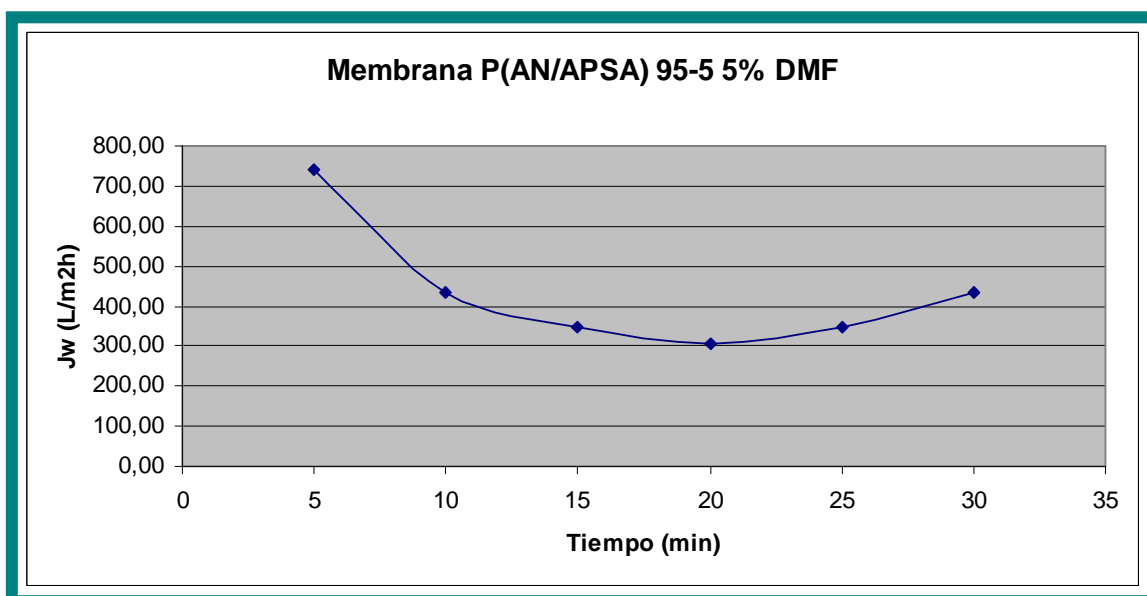
En la figura 48 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMSO como disolvente (copolímero comercial de Aldrich).

Figura 48: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO.



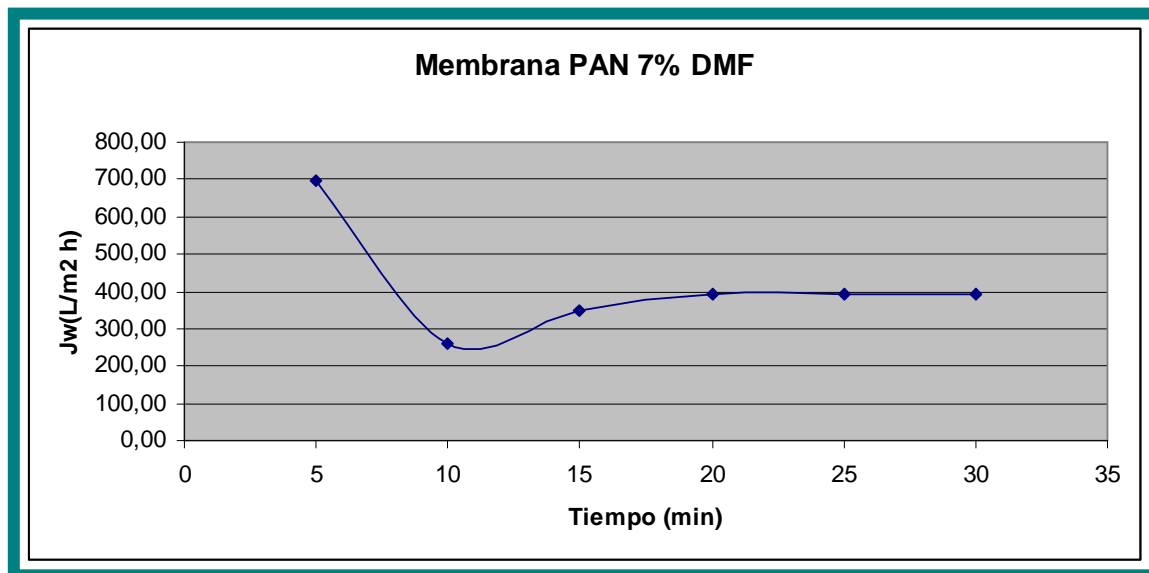
En la figura 49 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMF como disolvente (copolímero comercial de Aldrich).

Figura 49: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF.



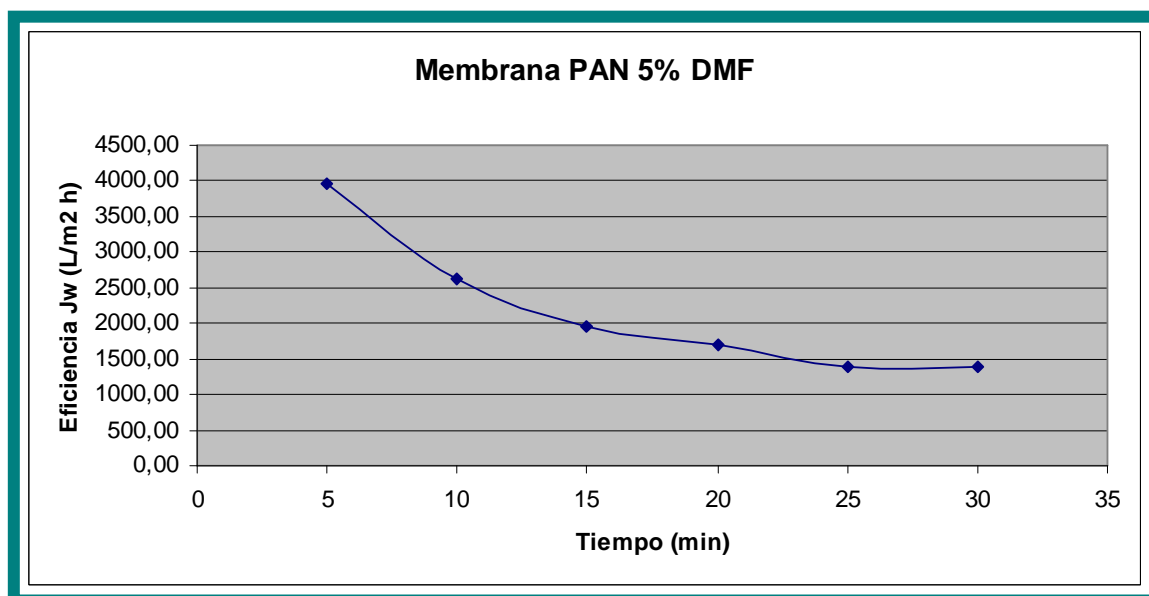
En la figura 50 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 7% y DMF como disolvente.

Figura 50: Membrana PAN 7% DMF.



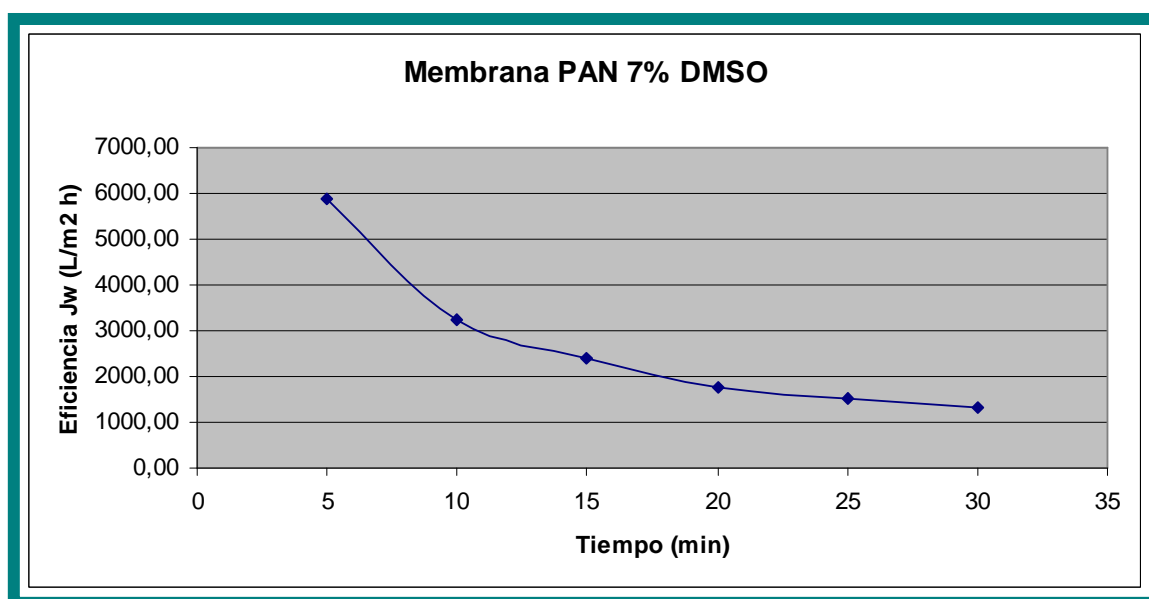
En la figura 51 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 5% y DMF como disolvente.

Figura 51: Membrana PAN 5% DMF.



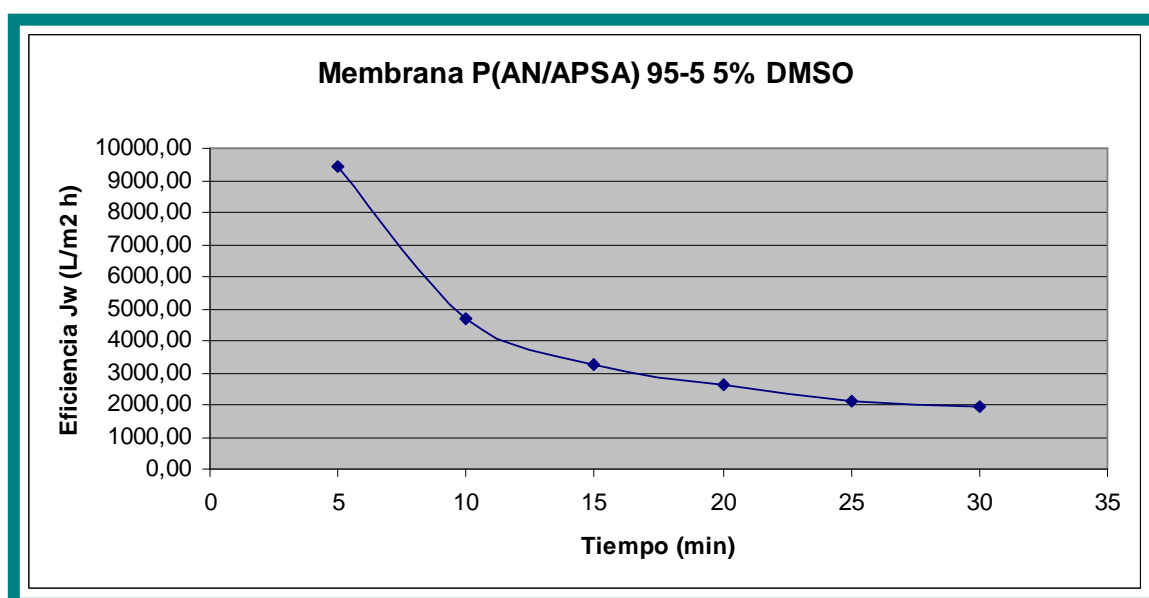
En la figura 52 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de Poliacrilonitrilo 7% y DMSO como disolvente.

Figura 52: Membrana PAN 7% DMSO.



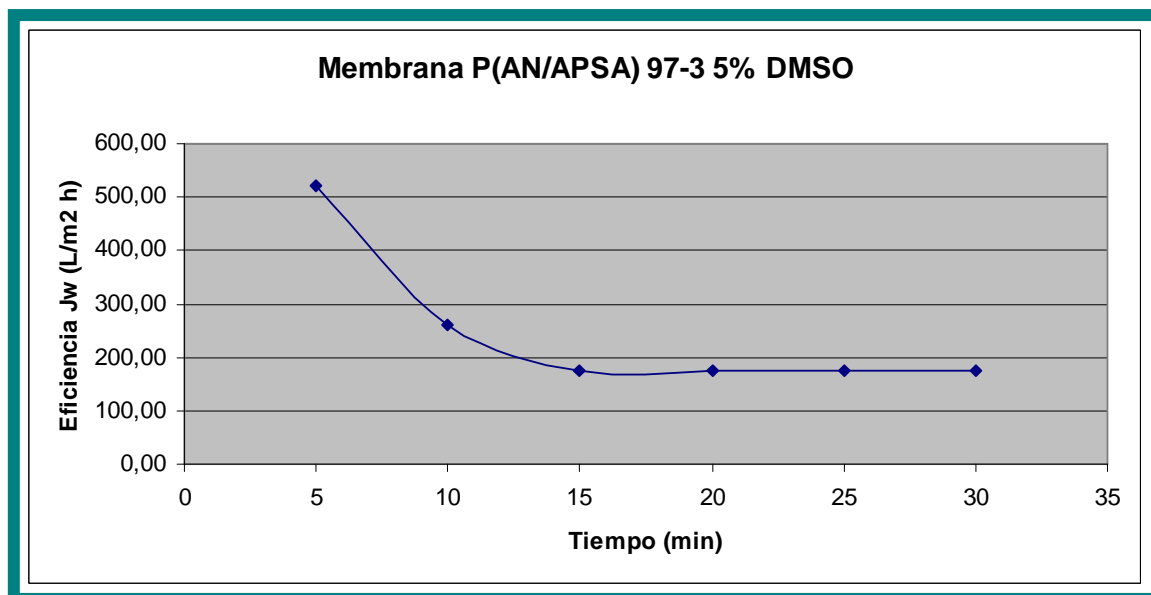
En la figura 53 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMSO como disolvente.

Figura 53: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO.



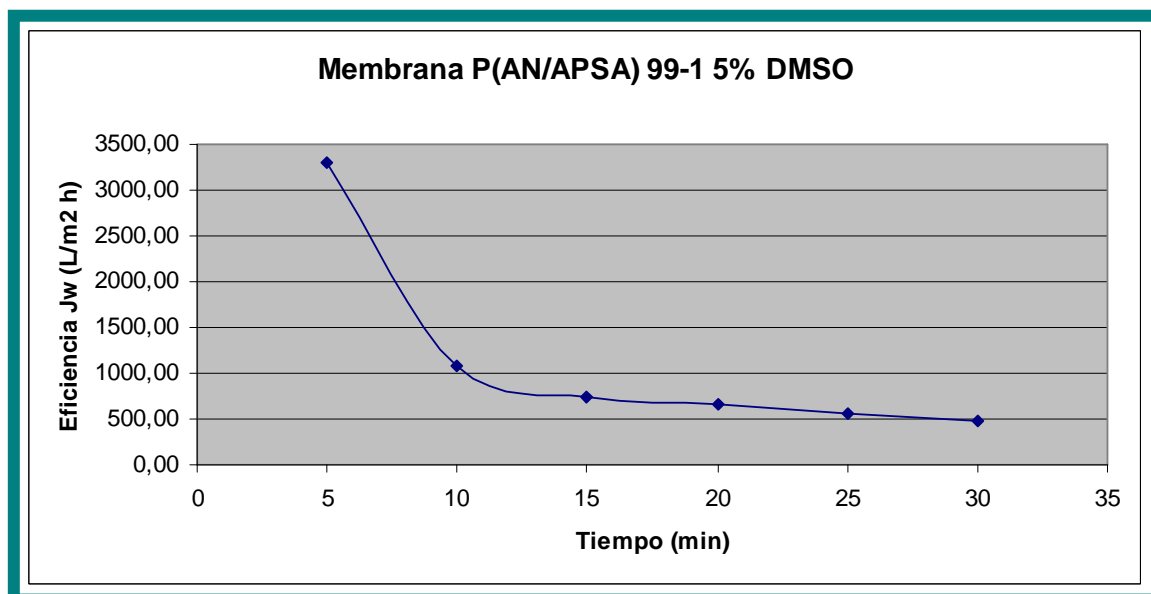
En la figura 54 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 97-3 5% y DMSO como disolvente.

Figura 54: Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMSO.



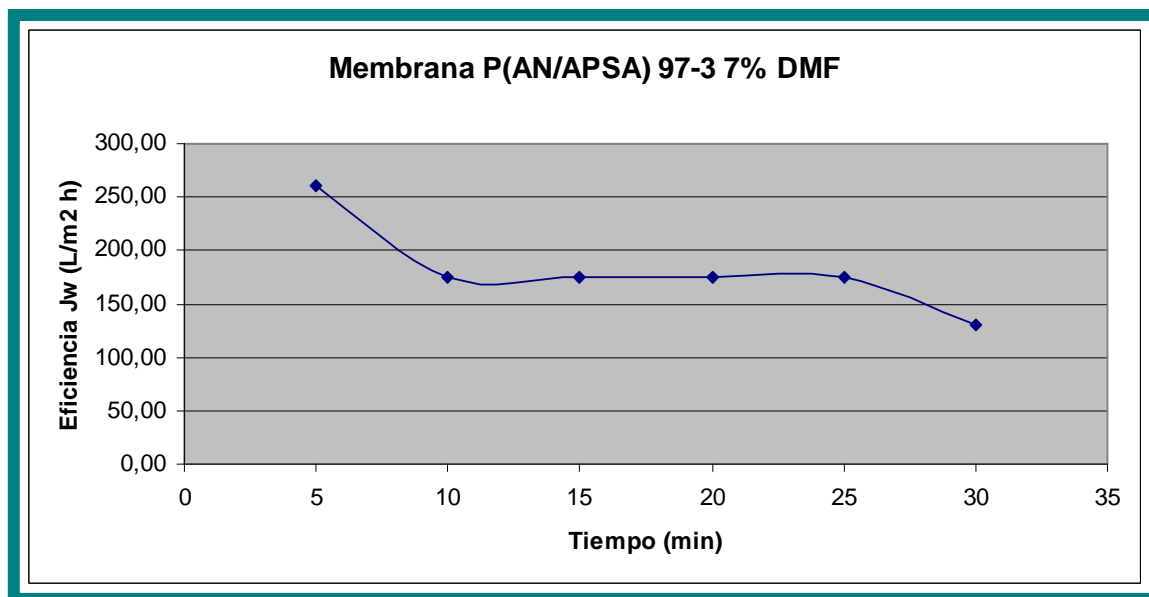
En la figura 55 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 99-1 5% y DMSO como disolvente.

Figura 55: Membrana P(AN/APSA) 99-1 5% DMSO.



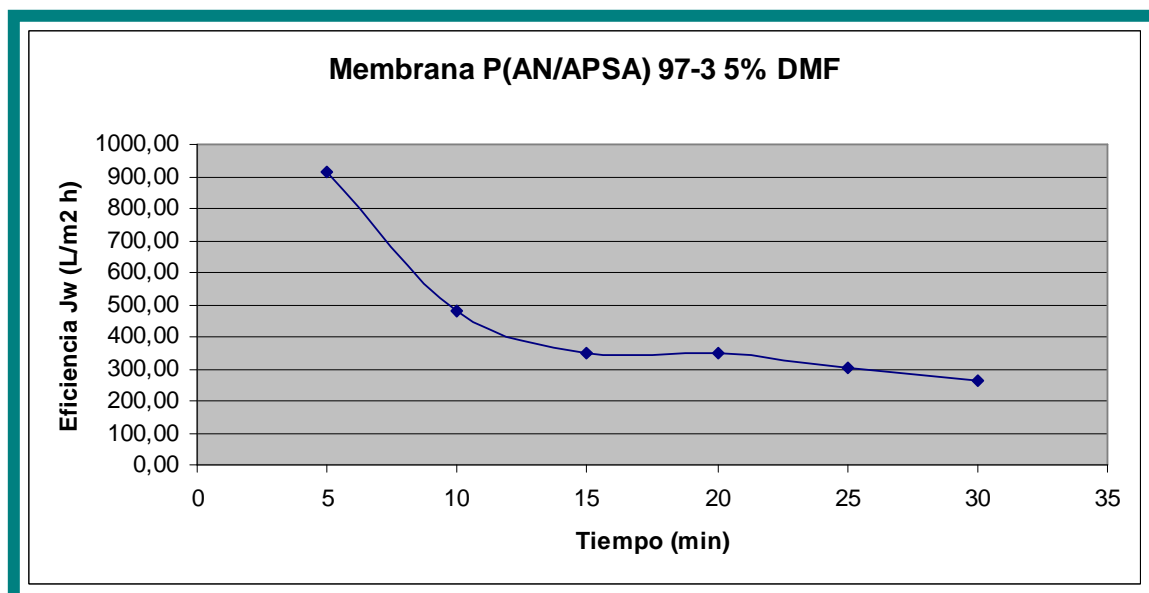
En la figura 56 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 97-3 7% y DMF como disolvente.

Figura 56: Membrana P(AN/APSA) 97-3 7% DMF.



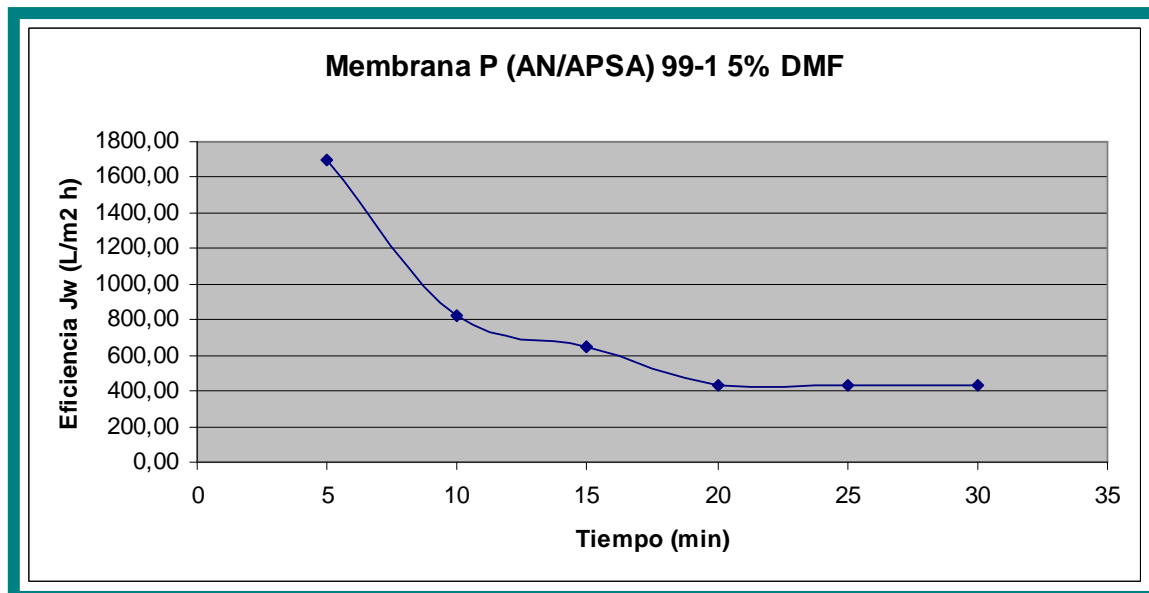
En la figura 57 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 97-3 5% y DMF como disolvente.

Figura 57: Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMF.



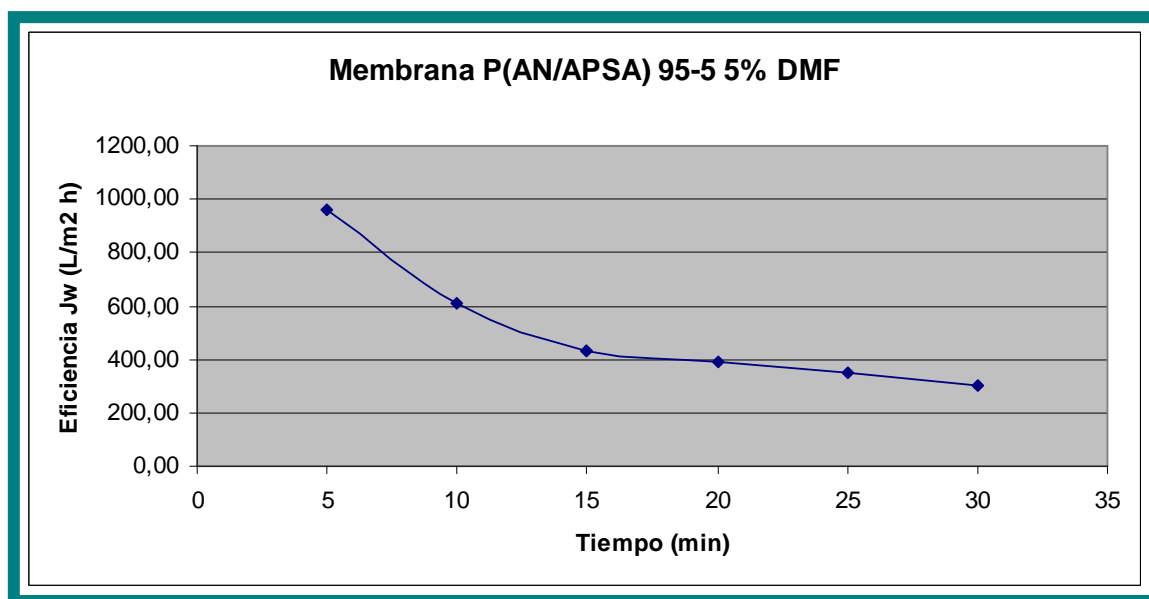
En la figura 58 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 99-1 5% y DMF como disolvente.

Figura 58: Membrana P(AN/APSA) 99-1 5% DMF.



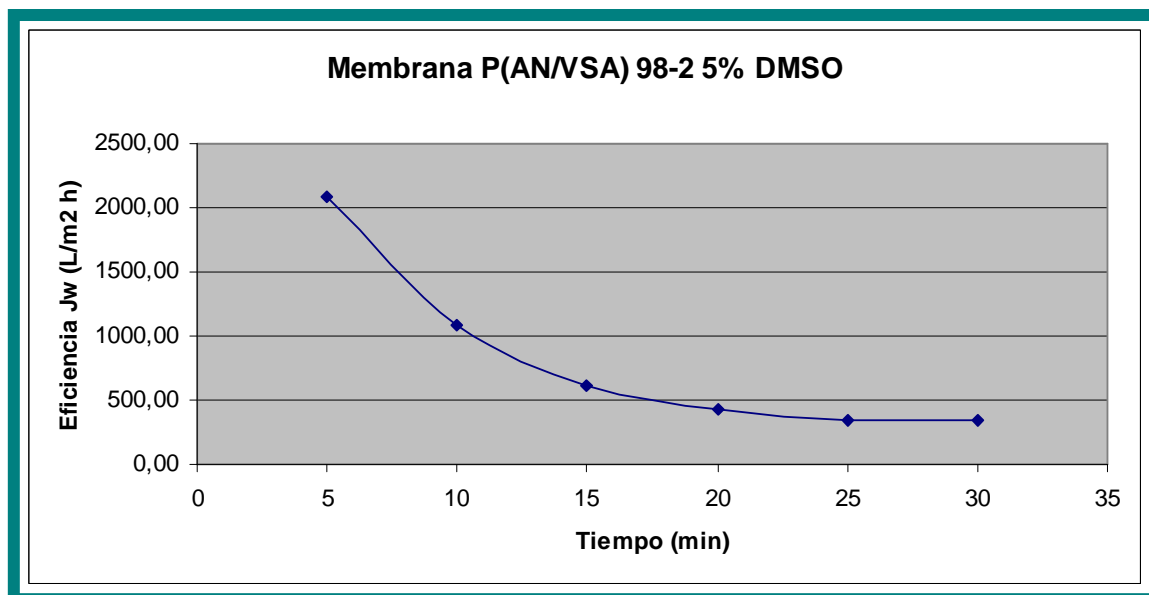
En la figura 59 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/APSA) 95-5 5% y DMF como disolvente.

Figura 59: Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF.



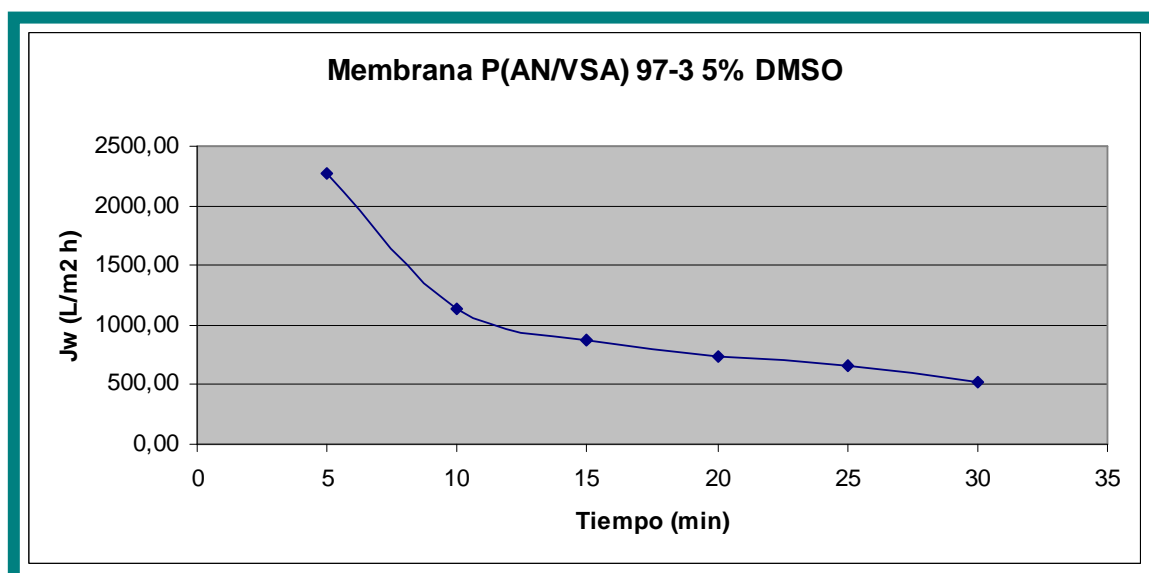
En la figura 60 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 98-2 5% y DMSO como disolvente.

Figura 60: Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMSO.



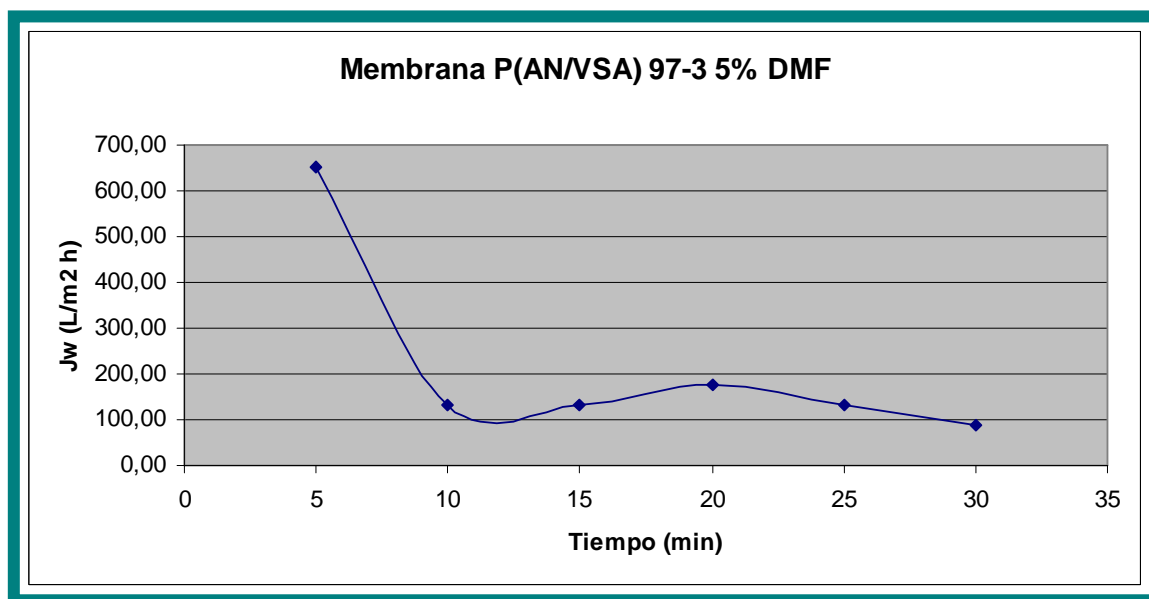
En la figura 61 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 97-3 5% y DMSO como disolvente.

Figura 61: Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMSO.



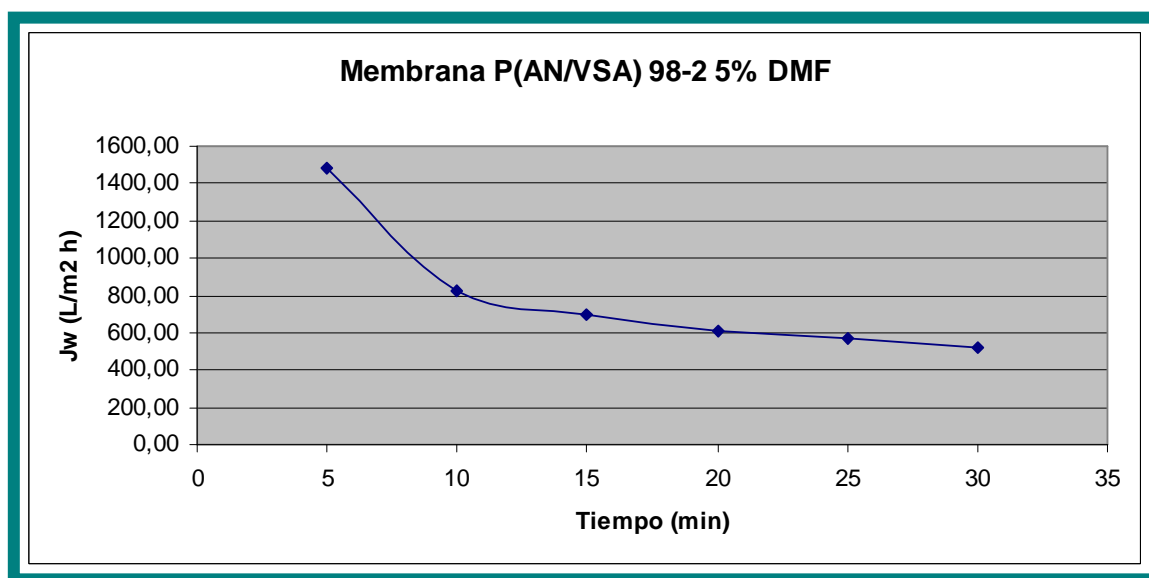
En la figura 62 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 97-3 5% y DMF como disolvente.

Figura 62: Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMF.



En la figura 63 se muestra la eficiencia de la membrana preparada a partir de P(AN/VSA) 98-2 5% y DMF como disolvente.

Figura 63: Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMF.



Las gráficas anteriores nos dan información sobre los ensayos de las membranas realizados con Seroalbúmina Bovina. En estos gráficos podemos observar como evoluciona la eficiencia de la membrana en función del tiempo. El comportamiento normal de una membrana responde a una eficiencia que va disminuyendo en función del tiempo hasta que alcance un valor constante a partir del cual la membrana deja de ser eficaz, dado que la membrana queda taponada. Con estos ensayos podemos obtener aquella membrana con mejores propiedades *antifouling*, o lo que es lo mismo la membrana que tarda más tiempo en ensuciarse, pero hay ciertas gráficas que arrojan un comportamiento extraño de la membrana. Creemos que esto se debe a que la membrana no tendría una estructura homogénea, es decir, que no tendría el mismo tamaño de poro ni el mismo espesor a lo largo de la membrana, además la membrana pudo haberse desplazado en el portafiltros.

En la tabla número diez aparece un parámetro significativo en relación al ensayo de las membranas realizado. Este parámetro es denominado “eficiencia crítica” (Q_{crit}) con su correspondiente tiempo crítico (t_{crit}). A partir de este punto la membrana queda taponada y deja de ser eficaz.

Tabla 10: Membranas ensayadas con Seroalbúmina Bovina.

MEMBRANA	Q_{crit} (BSA) (L/m² h)	t_{crit} (BSA) (min)
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO (copolímero comercial de Aldrich)	131,4	12
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF (copolímero comercial de Aldrich)	382,13	10,8
Membrana PAN 7% DMF	388,5	19,8
Membrana PAN 5% DMF	1391,2	24,6
Membrana PAN 7% DMSO	1756,6	19,8
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMSO	3158,8	11,4
Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMSO	173,09	12

Tabla 10 (continuación): Membranas ensayadas con Seroalbúmina Bovina.

MEMBRANA	$Q_{crit} \text{ (BSA)} \text{ (L/m}^2 \text{ h)}$	$t_{crit} \text{ (BSA)} \text{ (min)}$
Membrana P(AN/APSA) 99-1 5% DMSO	826,31	10,8
Membrana P(AN/APSA) 97-3 7% DMF	174,8	9,6
Membrana P(AN/APSA) 97-3 5% DMF	349,83	11,4
Membrana P(AN/APSA) 99-1 5% DMF	433,6	20,4
Membrana P(AN/APSA) 95-5 5% DMF	452,98	12
Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMSO	415,3	13,2
Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMSO	946,12	10,8
Membrana P(AN/VSA) 97-3 5% DMF	127,7	9,6
Membrana P(AN/VSA) 98-2 5% DMF	736,8	10,8

A la vista de los resultados expuestos en la tabla 10 podemos decir que las siguientes membranas: membrana PAN 5% DMF y membrana PAN 7% DMSO; poseen las mejores propiedades *antifouling* debido a que tardan más tiempo en ensuciarse. De las membranas que modificamos la que posee mejores propiedades *antifouling* es la membrana P (AN/APSA) 99-1 5% DMF. Asimismo, el hecho de que la membrana tarde mas tiempo en ensuciarse resulta ser un factor realmente importante, dado que limpiar la membrana o cambiarla supone un tiempo improductivo y un coste económico mayor. No obstante tenemos que aclarar que estos resultados son orientativos, ya que nuestras membranas tienen diferentes espesores y no se pueden comparar entre sí.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Cualquier modificación química o física sobre el polímero base o sobre la superficie de la membrana mejora las propiedades *antifouling*.

A partir de nuestras membranas no hemos podido comprobar y verificar que el aumento de la hidrofilicidad, al copolimerizar el PAN con pequeñas cantidades de APSA y VSA mejorase las propiedades *antifouling*. Creemos que es debido a la diferencia de espesores en las membranas ensayadas por lo que no podemos hacer un análisis comparativo. Este resultado se puede demostrar, ya que si analizamos los resultados obtenidos con las membranas ensayadas con Seroalbúmina Bovina las membranas de PAN tienen mejores propiedades *antifouling* que las membranas hidrofílicas que fabricamos.

Para una posible continuidad de este trabajo propongo:

1. Controlar factores experimentales como por ejemplo el espesor.
2. Proceso de medida: Filtración tangencial
3. Sintetizar polímeros de menor peso molecular y preparar disoluciones con mayor concentración, ya que es previsible que cambiando el peso molecular a uno inferior se podrían preparar disoluciones con mayor concentración de polímero, con lo cual obtendríamos condiciones más óptimas para la obtención de la membrana por el método de inversión de fases. Ya que como se deduce de las referencias expuestas en la bibliografía las concentraciones utilizadas están entre el 15 y 20 % en peso .

GLOSARIO

Acrilonitrilo	AN
Microfiltración	MF
Ultrafiltración	UF
Nanofiltración	NF
Ósmosis inversa	OI
Materia orgánica natural	NOM
Presión transmembrana	TMP
Poliacrilonitrilo	PAN
N,N-Dimetilformamida	DMF
Dimetilsulfóxido	DMSO
Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropano-Sulfónico	APSA
Vinilsulfonato Sódico	VSA
Seroalbúmina Bovina	BSA

BIBLIOGRAFÍA

1. Journal of Membrane Science: Mechanisms of protein fouling in cross-flow UF through an asymmetric inorganic membrane. P. Prádanos, A. Hernández, J.I. Calvo, F. Tejerina.
2. Incorporating α -Allyl Glucoside into Polyacrylonitrile by water-phase precipitation copolymerization to reduce protein adsorption and cell adhesion. Zhi-Kang Xu, Rui-Qiang Kou, Zhen-Mei Liu, Fu-Qiang Nie y You-Yi Xu.
3. Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. A.G. Fane, Wei Xi and Wang Rong. Elsevier (2006).
4. Calvo, J.I. "Caracterización de membranas de microfiltración. Aspectos estructurales y funcionales" Tesis doctoral. Universidad de Valladolid (1995).
5. Cereijido, M. Rounno, C.A. "Introduction to the study of biological membranes", Gordon & Breach Science Publishers, Nueva York, EEUU (1971). Harrison, R. Lunt, G.G. "Biological membranes; their structure and function", Blake, Ed. Londres, Gran Bretaña (1980).
6. Audinos, R. "Les membranes artificielles"
7. Larbot, A. Guizard, C. Julbe, A. Cot, L. "Inorganic Membranes: new concepts and developments"
8. McCaffrey, R.R., McAtee, Grey A.E., Allen C.A., Cummings, D.G., Appelhans A.D., Wring R.B., Jolley J.G. "Inorganic membranes" (1987).
9. Bhavé R.R. "Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications" Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUU (1991).
10. Schnabel R. Vaultont "High pressure techniques with porous glass membranes" Desalination (1978).
11. Furneaux, R.C. Rigby, W.R. Davidson, A.P. "The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium".
12. S.P. NUNES. K.V. PEINEMANN, Membrane Technology in the chemical Industry, Wiley-VCH, (2001).
13. M. MULDER, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer A.P. (1991).
14. K. SCOOT, Handbook of industrial membranes, Elsevier (1995).
15. Mulder, M. "Basic Principles of Membranes Technology" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1991).
16. Lakshminarayana, N. "Transport phenomena in membranes" Academia Press, Nueva York, EEUU (1972).
17. A. Hernández, F. Tejerina, J.I. Arribas, L. Martínez, F. Martínez, microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Universidad de Murcia (1990).

18. Quinn, J.A, Anderson, J. Ho, W.S, Petzny, W.J, “Model pores of molecular dimension. Preparation and characterization of track_etched membranes” Biophys.J. (1972).
19. Gester, D. Veyre, R. “Mineral ultrafiltration membranes in industry” en Acs Symp.
20. Sarada,T. Sawyer, L.C.Ostler,M. “Three dimensional structure of Celgard microporous membranes”,J.Memb.Sci, 15 (1983) 97.
21. Kesting, R. “Synthetic polymeric membranes”, McGraw-Hill, Nueva York, EEUU (1971).
22. Operaciones unitarias en ingeniería química (Séptima edición) Warren L.Mccabe, Julian C.Smith, Peter Harriott.
23. J.G. Wijmans, R.W.Baker, The solution-diffusion model: a review, J.Membr.Sci.107, 1-21,(1995).
24. Kamide,K. Manabe, S. “Characterization technique of straight-through porous membranes” en “Ultrafiltration Membranes and Applications”, Cooper, A.R. (Ed), Plenum Press, Nueva York, (EEUU), (1990).
25. Rasneur, B. “Porosimetry (characterization of porous membranes)”, en Proc. “Summer school on Membrane Sci.and Tech”, Cadarache, Francia (1984).
26. Lowell, S. Shields, J.E. “Powder surface area and porosity”, Powder Technology Series, Scarlett, B. (Ed), J.Wiley and Sons Inc. Nueva York, EEUU (1987).
27. Romanos, G.E. Stubos, A.K. Mitropoulus, A.Ch. Kanellopoulus, N.K. “Pore structure characterization of mesoporous inorganic membranes”, en Proc. Euromembrane’97, Twente, Holanda (1997).
28. Bowen, W.R. Hilal, N. Lovitt, R.W. Sharif, A.Q. Williams, P.M. “Atomic force microscope studies of membranes: force measurements and imaging in electrolyte solution”, en Proc. Euromembrane’97, Twente, Holanda (1997).
29. Palacio,L. Rodriguez, M.L. Prádanos, P. Calvo, J.I. de Saja, J.A. Hernández, A. “Microscopic study of a clean and fouled composite membrane”, en Proc. Euromembrane’97, Twente, Holanda (1997).
30. Palacio, L. Prádanos, P. Calvo, J.I. Hernández, A. “A multidisciplinary approach towards pore size distribution of microporous and mesoporous membranes”, en “Surface Chemistry and Electrochemistry” Smith-Sørensen, T. (Ed), Marcel Dekker Inc. Nueva York, EEUU (1998).
31. Riedel, C. Spohr, R. “Transmission properties of nuclear track filters”, J.Memb.Sci. 7 (1980) 225.
32. Allen, T. “Particle size measurement”, Chapman and Hall, Londres, Gran Bretaña (1997).

33. Kim, K.J. Fane, A.G. Fell, C.J.D. Suzuki, T. Dickson, M.R. "Quantitative microscopic study of surface characteristics of UF membranes" J.Memb.Sci. 54 (1990) 89.
34. Fu, F-N. Fuller, M.P. Singh B.R. "Use of Fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy for the study of surface adsorption of proteins", Appl. Spectr. 47 (1993) 98.
35. Strathmann, H. "Membrane separation processes", J.Memb.Sci (1981).
36. The preparation and characterization of novel charged polyacrylonitrile/PES-C blend membranes used for ultrafiltration. Meng Wang, Li-Guang Wu, Jian-Xiong Mo, Cong-Jie Gao.
37. Copolymerization of acrylonitrile with N-vinyl-2-pyrrolidone to improve the hemocompatibility of polyacrylonitrile. Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu, Zhen-Gang Wang, Jian-Li Wang.
38. Mathiason, E. "The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes" J. Memb. Sci. 16 (1983) 23.
39. Gekas, V. Hallström, B. "Mass transfer in membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operation" J. Memb.Sci. 108 (1995) 129.
40. Prádanos, P. De abajo, J. de la Campa, J.G. Hernández, A. "A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes" J.Memb.Sci. 108 (1995) 129.
41. Brites, A.M. de Pinho, M.N. "Mass transfer in ultrafiltration" J.Memb.Sci. 61 (1991) 49.
42. Jonsson, G. Prádanos, P. Hernández, A. "Fouling phenomena in microporous membranes. Flux decline Kinetics and structural modifications" J.Memb.Sci. 112 (1996) 171.
43. Nakao, S. Nomura, T. Kimura, S. "Characteristics of macromolecular gel layer formed of ultrafiltration tubular membranes" AICh. 25 (1979) 615.
44. Nakao, S. Kimura, S. "Analysis of solutes rejection in ultrafiltration", J.Chem.Eng.Jpn. 14(1981) 32.
45. Jonsson, G. Boessen, C.E. "Concentration polarization in a reverse osmosis test cell", Desalination, 21 (1977) 1.
46. Asymmetric Membranes Fabricated from Poly (acrylonitrile-co-N-vinyl-2-pyrrolidone)s with Excellent Biocompatibility. Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu, Xiao-Jun Huang.
47. Fouling reduction in poly (acrylonitrile-co-acrylamide) ultrafiltration membranes. D.A. Musale, S.S. Kulkarni.

48. Preparation and characterization of polyacrylonitrile-based membranes: Effects of internal coagulant on poly (acrylonitrile-co-maleic acid) ultrafiltration hollow fiber membranes. Fu-Qiang Nie, Zhi-Kang Xu, Yu-Qin Ming, Rui-Qiang Kou, Zhen-Mei Liu, Shu-Yuan Wang.
49. Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: Surface modification by the immobilization of biomacromolecules. Ai-Fu Che, Fu-Qiang Nie, Xiao-Dan Huang, Zhi-Kang Xu, Ke yao.
50. Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance. Zheng-Wei Dai, Ling.Shu Wan, Zhi-Kang Xu.
51. Preparation of antifouling ultrafiltration membranes with poly (ethylene glycol)-graft-polyacrylonitrile copolymers. Yan-Lei Su, Wei Cheng, Chao Li, Zhongyi Jiang.
52. Hydrophilic modification of polyacrylonitrile membranes by oxyfluorination. Jae Won Lim, Jeong-Min Lee, Seok-Min Yun, Byung-Jae Park, Young-Seak Lee.
53. Ultrafiltration membranes prepared from blends of polyethersulfone and poly (1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers. J.H. Kim, C.K. Kim.
54. Chemically treated polyethersulfone/polyacrylonitrile blend ultrafiltration membranes for better fouling resistance. A.V.R. Reddy, Harshad R.Patel.
55. Ultrafiltration membranes prepared from blends of polyethersulfone and poly (1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers. J.H.Kim,C.K.Kim.
56. The preparation and characterization of novel charged polyacrylonitrile/PES-C blend membranes used for ultrafiltration. Meng Wang, Li-Guang Wu, Jian-Xiong Mo, Cong-Jie Gao.
57. <http://iq.ua.es/MedioAmbiente>.
58. <http://www.cma.gva.es>
59. http://www.renalife.com/pdf/rexceed_espanol.pdf
60. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/MAR07/leon.pdf>
61. <http://www.iespando.com>
62. <http://www.cienciaysugerencia.es>
63. <http://www.millipore.com>
64. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas.Jose Macanás de Benito.
65. Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Laura Palacio Martínez.